

Nanoimprint Lithographie als Methode zur chemischen Oberflächenstrukturierung für Anwendungen in der Bioelektronik

Sandra Gilles

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Bio- und Nanosysteme (IBN)
Bioelektronik (IBN-2)

Nanoimprint Lithographie als Methode zur chemischen Oberflächenstrukturierung für Anwendungen in der Bioelektronik

Sandra Gilles

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Schlüsseltechnologien / Key Technologies

Band / Volume 19

ISSN 1866-1807

ISBN 978-3-89336-686-6

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <<http://dnb.d-nb.de>> abrufbar.

Herausgeber und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
D-52425 Jülich
Telefon (02461) 61-5368 · Telefax (02461) 61-6103
E-Mail: zb-publikation@fz-juelich.de
Internet: <http://www.fz-juelich.de/zb>

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2010

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Schlüsseltechnologien / Key Technologies Band / Volume 19

D 82 (Diss., RWTH Aachen University, 2010)

ISSN 1866-1807

ISBN 978-3-89336-686-6

Vollständig frei verfügbar im Internet auf dem Jülicher Open Access Server (JUWEL)
unter <http://www.fz-juelich.de/zb/juwel>

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen und Methoden	3
2.1	Nanoimprint Lithographie	3
2.1.1	Thermische Nanoimprint Lithographie	3
2.1.2	UV-basierte Nanoimprint Lithographie	4
2.1.3	Der Lack	6
2.1.4	Der Stempel	8
2.1.5	Antihafbeschichtung	9
2.1.6	Technische Realisierung des NIL-Prozesses	10
2.1.7	Vorteile und Herausforderungen	11
2.2	Weitere Strukturierungsmethoden	13
2.2.1	Reaktives Ionenätzen	13
2.2.2	Elektronenstrahlolithographie	14
2.3	Charakterisierungsmethoden	16
2.3.1	Rasterkraftmikroskopie	16
2.3.2	Rasterelektronenmikroskopie	18
2.3.3	Ellipsometrie	20
2.3.4	Kontaktwinkelmessung	21
2.4	Selbstorganisierende Monoschichten	22
2.5	Polymere	26
2.6	Kolloide	28
3	Geräte und Materialien	33
4	Experimente, Ergebnisse und Diskussion	39
4.1	Stempelherstellung	40
4.1.1	Quarzstempel	41
4.1.2	Silicium/HSQ-Stempel	43
4.1.3	Antihafbeschichtung	50

4.1.4	Polymerstempel	54
4.2	Nanoimprint Lithographie	60
4.2.1	Thermische Nanoimprint Lithographie	60
4.2.2	UV-basierte Nanoimprint Lithographie	64
4.2.3	Weiche UV-basierte Nanoimprint Lithographie	71
4.2.4	Weiche UV-basierte Nanoimprint Lithographie mit steifen Polymermaterialien	71
4.2.5	Deformation von Strukturen auf weichen Polymerstempeln . .	76
4.3	Ätzen von NIL-Strukturen	83
4.4	Herstellung von Metallstrukturen	86
4.5	Chemische Oberflächenstrukturierung	88
4.5.1	Strukturierte Plasma-Aktivierung	90
4.5.2	Perfluor-Funktionalisierung	92
4.5.3	Amino-Funktionalisierung	94
4.6	Immobilisierung von Nanopartikeln	96
4.6.1	Strukturierte Immobilisierung von Nanopartikeln	98
4.7	Kontrolliertes Neuronenwachstum	108
5	Zusammenfassung und Ausblick	127
	Literaturverzeichnis	135
	Anhang	151
A	Abkürzungen und Symbole	151
B	Protokolle	153
C	Designs	161
D	Abbildungen	166

Kapitel 1

Einleitung

Die Fähigkeit, Materialoberflächen im Mikro- und Nanometer-Bereich gezielt zu strukturieren, ist Voraussetzung für vielfältige Anwendungsgebiete, darunter Elektronik, Optik, Sensorik und Biotechnik. Konventionell werden für die Mikrostrukturierung Lithographie-Methoden verwendet, die Licht als strukturierendes Element nutzen (Photolithographie). Da die Photolithographie eine parallele Methode ist, bietet sie den Vorteil, auch ausgedehnte Bereiche zeiteffizient zu strukturieren. Die Auflösung R bei der Photolithographie ist begrenzt durch die Wellenlänge λ der elektromagnetischen Welle und der Apertur A des Systems.

$$R = \frac{\lambda}{2A} \quad (1.1)$$

Um eine hohe Auflösung zu erreichen, werden Lichtquellen mit Wellenlängen im ultravioletten Bereich und darunter verwendet. Strukturen bis in den Bereich einzelner Nanometer zu erzeugen ist unter Verwendung elektromagnetischer Wellen nur mit erheblichem Aufwand möglich. Alternativ werden beschleunigte Elektronen, die Wellenlängen im Nanometer- bis Ångström-Bereich aufweisen, als hochauflösendes strukturierendes Element verwendet. Mit Hilfe der Elektronenstrahlolithographie können Strukturen bis in den Bereich einzelner Nanometer erzeugt werden. Nachteilig bei diesem Direktschreibverfahren ist die serielle Arbeitsweise, die einen geringen Durchsatz bedeutet.

Neben den inzwischen etablierten Methoden der Photolithographie und der Elektronenstrahlolithographie entstanden in den letzten Jahren verschiedene neue Techniken zur hochauflösten Oberflächenstrukturierung wie Soft Lithographie [1], Dip-Pen Nanolithographie [2] und Nanoimprint Lithographie [3, 4]. Die Nanoimprint Lithographie ist ein Prägeverfahren, bei der ein Stempel, der eine bestimmte Oberflächentopographie aufweist, als strukturierendes Element verwendet wird. Diese Methode vereint die Vorteile von hoher Auflösung bis in den sub-10 nm-Bereich, paralleler Arbeitsweise

und damit einem potentiell hohen Durchsatz und der Herstellung nahezu beliebiger Muster.

Die Bioelektronik ist ein interdisziplinärer Forschungsbereich, bei dem die Verknüpfung von biologischen und elektronischen Elementen im Vordergrund steht. Neben der Grundlagenforschung zur Funktionsweise biologischer Systeme sind praktische Anwendungen von bioelektronischen Hybridsystemen als Neuroprothesen oder als hochempfindliche Sensoren denkbar. Dazu ist die Kopplung elektronischer Bauelemente mit biologischen Zellen (*Zelluläre Bioelektronik*) oder mit Biomolekülen (*Molekulare Bioelektronik*) notwendig. Die Grenzfläche zwischen elektronischer und biologischer Komponente spielt dabei eine wichtige Rolle. Die Oberflächen solcher Systeme müssen kompatibel gestaltet werden, damit Kontakt hergestellt und Kommunikation ermöglicht werden kann. Je nach Anwendung ist gezielte Oberflächenstrukturierung notwendig, z.B. um Nervenzellen auf Oberflächen zu leiten und so definierte Netzwerke entstehen zu lassen. Strukturierung mit hoher Auflösung ist besonders für die molekulare Bioelektronik unerlässlich, um kleine Felder von Biomolekülen bis hin zu einzelnen Molekülen zu untersuchen. Auch für die zelluläre Bioelektronik eröffnet eine nanoskalige Strukturierung vielfältige Möglichkeiten. So können beispielsweise Adhäsionsmechanismen zwischen Substrat und Zelle auf nahezu molekularer Ebene untersucht werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Nanoimprint Lithographie als Methode zur chemischen Oberflächenstrukturierung für Anwendungen in der Bioelektronik eingesetzt. Dazu wurden zunächst technologische Aspekte der Nanoimprint Lithographie untersucht. Besonders die Herstellung und Verwendung von hochaufgelösten Stempeln aus Polymermaterialien wurde optimiert. Dafür wurden teilweise Materialien benutzt, die neuartig für diese Anwendung waren. Spezielles Augenmerk wurde auf auftretende Deformationen während des Prägeprozesses gerichtet. Die so etablierten Nanoimprint-Prozesse wurden genutzt, um Silicium-Oberflächen zu strukturieren. Sowohl Metallstrukturen als auch diskrete chemische Gradienten wurden erzeugt. Die chemisch modifizierten Oberflächenbereiche konnten zur Immobilisierung von Biomolekülen, Gold-Nanopartikeln und schließlich zum kontrollierten Neuronenwachstum genutzt werden.

Kapitel 2

Grundlagen und Methoden

2.1 Nanoimprint Lithographie

Die Nanoimprint Lithographie (NIL) ist eine nichtklassische Methode zur hochauflösenden Oberflächenstrukturierung. Das Prinzip der Nanoimprint Lithographie wurde erstmals in den 1970er Jahren von Fujimori et al. unter der Bezeichnung Molded Mask Method vorgestellt [3, 5]. Diese Pionierarbeit wurde von der breiten Forschungsgemeinde zunächst nicht zur Kenntnis genommen. 1995 wurde das Konzept von Chou et al. [4, 6] unabhängig erneut entwickelt und erregte seitdem stetig wachsendes Interesse (Abbildung 2.1). Von da an wurde schnell deutlich, dass diese Lithographie-Methode das Potential birgt, extrem hohe Auflösung [7] mit effizientem, parallelem Strukturübertrag zu kombinieren.

Im Allgemeinen wird bei der Nanoimprint Lithographie die Oberflächenstruktur eines Stempels (*Molds*) in ein verformbares Material (den *Lack*) repliziert. Je nach Anwendung kann der dreidimensional strukturierte Lack selbst als funktionale Einheit verwendet werden oder dient als Maske für nachfolgende Ätzschritte.

Oft werden zwei grundlegende NIL-Methoden unterschieden: Thermische und ultraviolett-basierte Nanoimprint-Lithographie.

2.1.1 Thermische Nanoimprint Lithographie

Bei der thermischen Nanoimprint-Lithographie (T-NIL) [4] wird ein thermoplastischer Lack als verformbares Material verwendet. Der Lack wird üblicherweise als dünne Schicht auf ein Substrat aufgebracht (Abbildung 2.2, Schritt 1) und der Mold wird bei erhöhter Temperatur in den Lack gepresst (Abbildung 2.2, Schritt 2). Oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g des Lacks sinkt dessen Viskosität signifikant (siehe Abschnitt 2.5). Der nun fließfähige Lack wird durch den angelegten Druck in die Hohl-

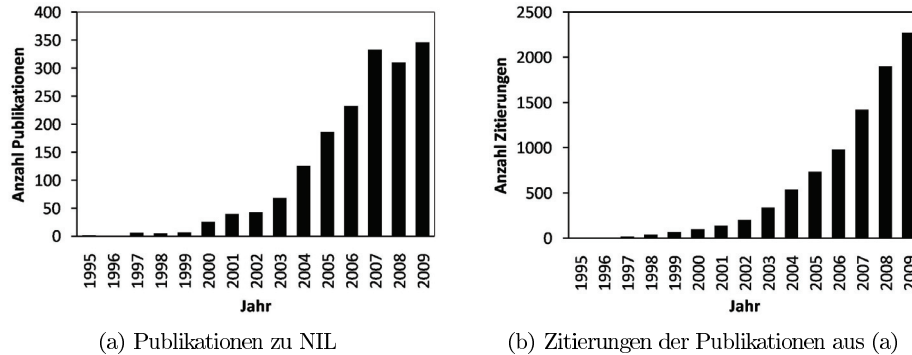


Abbildung 2.1: Publikationen mit dem Stichwort *Nanoimprint Lithography* und deren Zitierungen gefunden mittels ISI Web of Knowledge Anfang 2010

räume des Molds gedrängt. Anschließend wird das System unter anhaltendem Druck abgekühlt bis der Lack unterhalb von T_g wieder erstarrt (Abbildung 2.2, Schritt 3). Mold und Substrat werden nun voneinander getrennt (Abbildung 2.2, Schritt 4) und der Mold steht für den nächsten NIL-Prozess zur Verfügung. Dafür muss der Mold nicht zwangsläufig in einer separaten Prozedur gereinigt werden, da gezeigt wurde, dass Verunreinigungen von dem Stempel in den Lack übertragen werden und so aus den Imprint-Prozessen entfernt werden.

Nach dem Ablösen hinterlässt der Stempel eine inverse Kopie seiner Oberflächentopographie im Lack. Typischerweise bleibt auch zwischen den erhöhten Strukturen eine dünne Lackschicht zurück (Abbildung 2.2, Schritt 4). Diese Restschicht (üblicherweise als *Residual Layer* bezeichnet) muss entfernt werden, falls der verformte Lack als Ätzmaske zur Übertragung der Strukturen in das darunterliegende Substrat fungieren soll (Abbildung 2.2, Schritt 5).

2.1.2 UV-basierte Nanoimprint Lithographie

Bei der ultraviolett-basierten Nanoimprint Lithographie (UV-NIL) [3, 8, 9] wird ein flüssiger, gegen UV-Licht empfindlicher Precursor als Lack auf ein Substrat aufgebracht (Abbildung 2.3, Schritt 1). Der Mold wird bei Raumtemperatur in den fließfähigen Lack gedrückt (Abbildung 2.3, Schritt 2). Durch Einstrahlung von ultraviolettem Licht wird die Polymerisation und Vernetzung der Oligomere des Lacks initiiert (Abbildung 2.3, Schritt 3). Der Lack härtet dadurch irreversibel aus. Nach Beendigung des Prozesses werden, wie bei der T-NIL, Stempel und Substrat voneinander getrennt (Abbildung 2.3, Schritt 4). Die Restschicht zwischen den erhöhten Strukturen wird gegebenenfalls geätzt (Abbildung 2.3, Schritt 5).

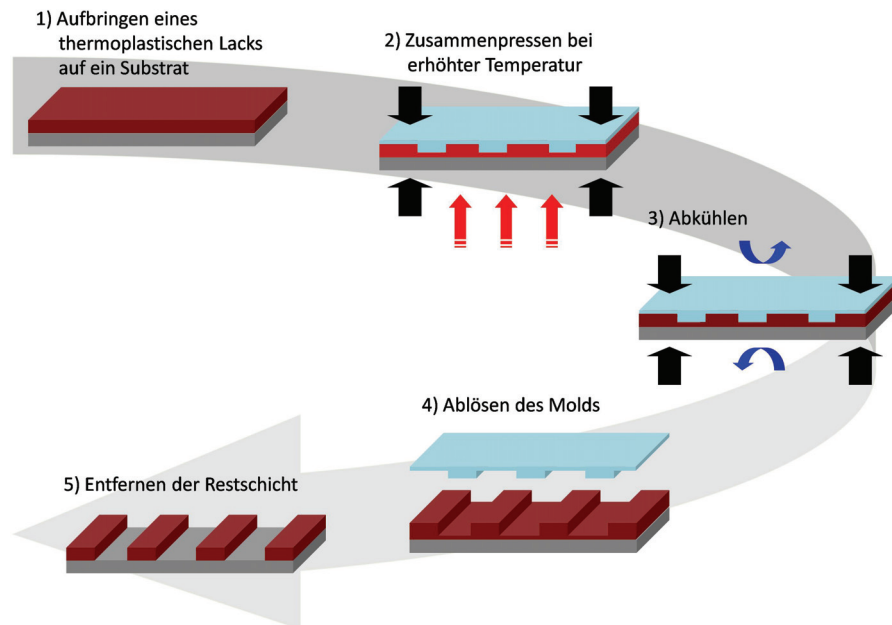


Abbildung 2.2: Schematischer Ablauf der thermischen Nanoimprint Lithographie

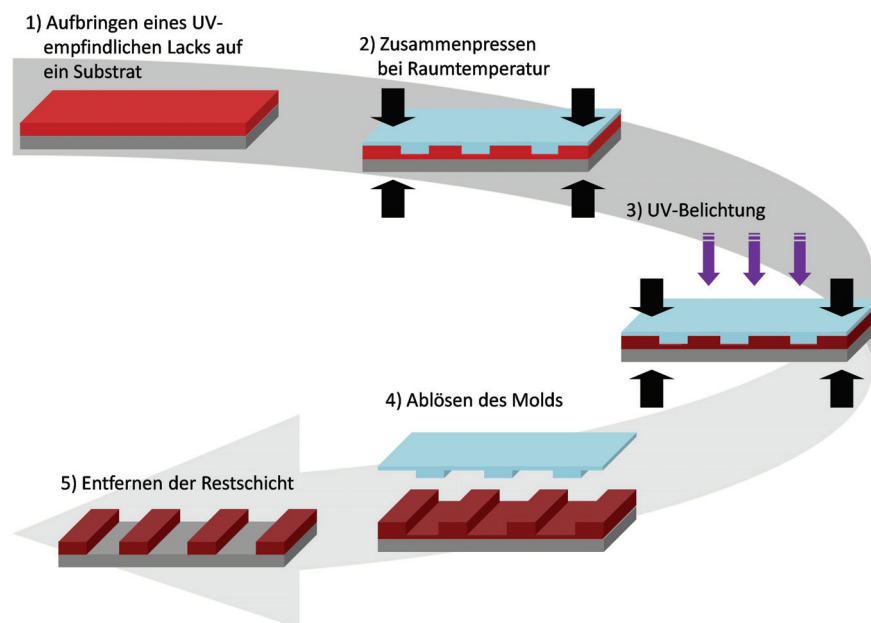


Abbildung 2.3: Schematischer Ablauf der UV-basierten Nanoimprint Lithographie

Bei dieser Methode ist zwingend erforderlich, dass entweder Mold oder Substrat transparent im UV-Bereich sind, damit die UV-Strahlung den Lack erreichen und die Polymerisation initiieren kann.

2.1.3 Der Lack

Bei der Nanoimprint Lithographie wird der Lack durch Verformung strukturiert. Dazu muss der Lack in fließfähigem Zustand sein und in die Kavitäten des Molds gedrückt werden. Das ist um so einfacher, je weniger Material bewegt werden muss. Dadurch sind bei der Nanoimprint Lithographie kleine Strukturen leichter zu erzeugen als große. Die Verformung des Lacks erfolgt durch Anlegen von Druck. Dieser wird senkrecht auf den Mold ausgeübt. Das viskose/flüssige Material wird lateral und vertikal in die Kavitäten gedrückt. Die Fließfähigkeit des Lacks wird bei thermischem Imprint durch erhöhte Temperatur begünstigt, da die Viskosität mit steigender Temperatur abnimmt [10]. Auch eine Erhöhung des Drucks wirkt sich positiv auf die Verformbarkeit des T-NIL-Lacks aus [10]. Der Füllvorgang kann selbst bei einfachen Geometrien sehr komplex sein [11]. Zunächst türmt sich der Lack wulstartig auf. Simulationen haben gezeigt, dass es entweder zu einem Wulst im Zentrum des Hohlraums oder entlang des Randes mit dazwischenliegender Vertiefung kommt [10, 12]. Im Querschnitt erscheint dieses Verhalten als *Einzel-Peak*- oder *Doppel-Peak*-Bildung (Abbildung 2.4). Einfluss auf die Entstehung von Einzel- oder Doppel-Peaks haben die Breite b und Höhe h der Kavität und die Dicke der Lackschicht h_{Lack} . Tendenziell führt ein größeres Verhältnis von Hohlraumbreite zu Lackdicke, sowie von Hohlraumtiefe zu Lackdicke zur Bildung von Doppel-Peaks [13, 12]. Bei homogener Lackdicke bedeutet es, dass bei großen/tiefen Kavitäten zuerst die Ränder benetzt werden, während bei kleinen Kavitäten der Lack in einem Einzel-Peak den Hohlraum zentral auffüllt. Das entspricht entweder hauptsächlich lateralem oder vertikalem Lackfluss. Während des Fließens kann es zu kapillaren Einschnürungen und Blasenbildung kommen [11], so dass die Kavitäten während des Fließvorgangs inhomogen gefüllt sind. Dicht benachbarte Strukturen können sich beim Imprint-Prozess gegenseitig beeinflussen. So kann es zu asymmetrischer Füllung kommen, besonders wenn ein unregelmäßiges Muster vorliegt [14]. Reichen Prozesszeit und zur Verfügung stehendes Material aus, so kommt es schließlich zur vollständigen Ausfüllung des Hohlraums mit Lack. Anderenfalls bleiben Kavitäten nur teilweise gefüllt.

Der Bereich des Lacks, der sich unter vorstehenden Strukturen des Molds befindet, bleibt später als Restschicht (*Residual Layer*) zurück. Durch Verwendung einer dünneren Lackschicht lässt sich die Dicke der Restschicht verringern [15]. Dabei kann sich der Bereich zwischen Substrat und hervorstehenden Stempelstrukturen so sehr ver-

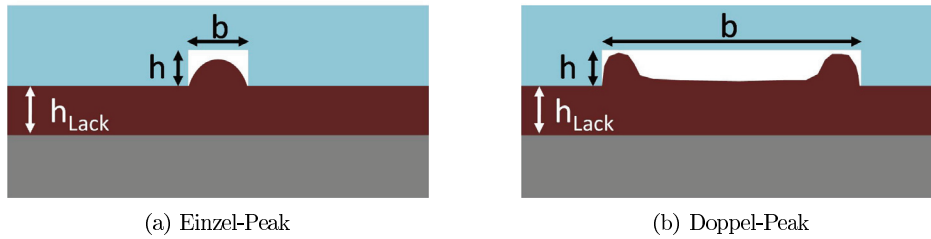


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des typischen Lackflusses bei der Nanoimprint Lithographie im Querschnitt

engen, dass der Lackfluss beeinträchtigt wird. Die Adhäsion des Lacks zum Substrat verhindert in dessen Nähe das Fließen und wirkt in verengten Bereichen wie eine Sperre [16]. Dies kann zu unvollständig gefüllten Kavitäten führen. Je nach Stempeldesign ist also ein Kompromiss zwischen Restschichtdicke und vollständiger Hohlraumfüllung nötig. Bei ungleichmäßigem Muster kann die Restschicht stark variieren. In der Nachbarschaft von Mikrostrukturen, in deren Bereich viel Material verschoben wird, ist die Restschicht dünner als in der Umgebung von Nanostrukturen.

Für T-NIL werden thermoplastische Materialien als Lacke verwendet. Standardmäßig wird Polymethylmethacrylat (PMMA) bzw. PMMA-basierter Lack benutzt. Weiterhin finden Materialien wie Polybenzylmethacrylat [17], Polybutylmethacrylat [18] oder thermoplastische Siloxan-Copolymere [19] Einsatz. Die Eigenschaften des thermoplastischen Lacks können nicht nur durch die Wahl des Polymers, sondern auch durch dessen Molekulargewicht eingestellt werden. Polymere mit niedrigem Molekulargewicht können bei niedrigeren Temperaturen, niedrigerem Druck und in kürzerer Zeit verformt werden [19]. T-NIL-Lacke auf PMMA-Basis enthalten meist einen zusätzlichen anorganischen Feststoffanteil, der für höhere Ätzstabilität sorgt.

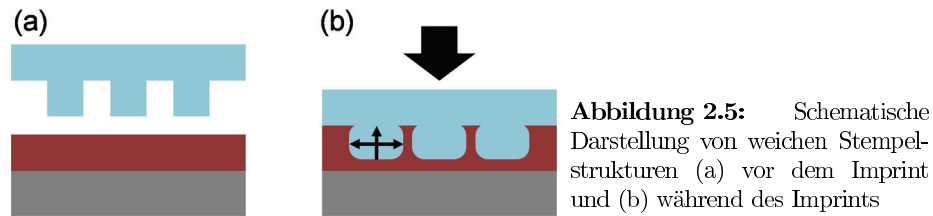
Als UV-Lacke werden Precursor-Materialien verwendet, die aus Oligomeren und Photoinitiatormolekülen bestehen und bei Belichtung mit ultravioletter Strahlung zu einem stabilen Polymer vernetzen. Lacke basierend auf Polyvinylsilazan [20], Silsesquioxan [21], Acrylat und Epoxid [9] werden beispielsweise für UV-NIL verwendet. Bei der UV-NIL kommen oft auch Mehrschichtensysteme zum Einsatz. Der UV-härtbare Lack bildet die oberste Schicht, die durch den Imprint-Prozess strukturiert wird. Darunter befindet sich ein Basislack, der für gute Adhäsion zwischen Substrat und UV-Lack und hohen Ätzkontrast sorgt, sowie Lift-Off-Anwendungen ermöglicht. Für die verschiedenen NIL-Methoden sind inzwischen zahlreiche Lacke kommerziell verfügbar, die z.B. gute Fließfähigkeit während des Imprints und hohe Ätzstabilität für

nachfolgende Trockenätzschritte vereinen.

2.1.4 Der Stempel

Für T-NIL können eine Vielzahl von Festkörpern als Mold-Material benutzt werden. Metalle (z.B. Nickel [22, 23]), Dielektrika (z.B. Quarz [8, 24, 25, 26]), sowie Halbleiter (z.B. Silicium [4, 6, 27]) finden als T-NIL-Stempel Verwendung. Es ist vorteilhaft, den Mold aus einem Material zu fertigen, das einen ähnlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten aufweist wie das Substratmaterial. Somit werden Spannungen durch unterschiedliche Ausdehnungen bei erhöhter Temperatur vermieden. Der Stempel kann mit konventioneller Photolithographie strukturiert werden. Um die Strukturgrößen weiter zu verkleinern werden hochauflösende Methoden wie Elektronenstrahlolithographie benutzt. Mit diesem *Top-down*-Ansatz können feinstrukturierte Molds mit benutzerdefinierten Strukturen bis in den Bereich von 10 nm hergestellt werden [27, 7]. Dem gegenüber stehen *Bottom-up*-Prozesse, bei denen Selbstorganisation von nanoskaligen Einheiten ausgenutzt wird. So können z.B. metallische Nanopartikel [28, 29] oder Kohlenstoffnanoröhren [30] als Mold-Strukturen mit einer Auflösung von wenigen Nanometern verwendet werden. Durch Nanoimprint Lithographie kann ein primärer Mold (*Mutter-Mold*) zu zahlreichen sekundären Molds (*Tochter-Molds*) vervielfältigt werden.

Bei der UV-NIL wird mit transparentem Substrat oder Stempel gearbeitet. Standardmäßig dient Quarz bzw. Siliciumdioxid (SiO_2) als Mold-Material für die UV-NIL. Hier gestaltet sich die hochaufgelöste Strukturierung des primären Molds mit Elektronenstrahlolithographie als schwierig, da die Elektronen in dem isolierenden Substrat nicht abtransportiert werden und es zu Aufladungen kommt. Um dennoch eine hohe Strukturauflösung zu erreichen, sind weitere Prozessierungsschritte erforderlich, die die Herstellung des Molds verteuern. Darüber hinaus werden transparente Polymerstempel verwendet. Polydimethylsiloxan (PDMS) [3, 5, 31, 32], perfluorierte Polyether (PFPE) [33, 20], Polytetrafluorethylen (PTFE) [34], Ethylentetrafluorethylen (ETFE) [35, 36], Polyvinylalkohol (PVA) [37] und Polyvinylchlorid (PVC) [38] werden erfolgreich genutzt. Polymerstempel können durch *Replica Molding* hergestellt werden, eine Methode aus dem Bereich der Soft Lithographie. Beim Replica Molding wird ein Polymerstempel durch Abformung von einer vorstrukturierten Stempelform (auch *Master* genannt) repliziert. Dies kann durch Gießen und anschließendes Aushärten eines Precursors auf die Stempelform (*Gießen* oder *Casting*) geschehen. Das Aushärten des Abgusses kann je nach Stempelmaterail z.B. durch Erhitzen oder UV-Bestrahlung erfolgen. Ebenfalls möglich ist das Zusammenpressen der Stempelform und eines thermoplastischen Polymers bei erhöhter Temperatur analog zum T-NIL-



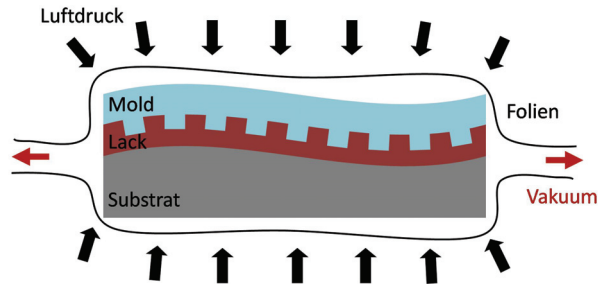
Prozess (*Heißprägen* oder *Hot Embossing*). Zur Musterdefinition auf der Stempelform können etablierte, hochauflösende Lithographie-Verfahren wie Elektronenstrahlolithographie oder Selbstorganisationsprozesse von Nanoobjekten ausgenutzt werden.

NIL-Stempel können sich während des Nanoimprint-Prozesses durch den angelegten Druck signifikant verformen. Sowohl bei harten Silicium-Stempeln als auch bei weichen Polymer-Molds wurden Deformationen untersucht. Bei Silicium-Stempeln kommt es zur Verbiegung am Rand von strukturierten Bereichen und bei unterschiedlich dicht stehenden Strukturen [39]. Diese Deformation geht einher mit einer inhomogenen Restschichtdicke. Auch zwischen weit auseinander stehenden Strukturen kann sich das Dach des Stempels herunterbiegen [39]. Bei weichen Polymer-Molds ist eine potentielle Deformation offensichtlicher. Untersuchungen mit PDMS-Stempeln haben gezeigt, dass Mold-Strukturen während des Druckprozesses zusammengedrückt werden. Erhabene Mold-Strukturen werden dadurch verbreitert, während vertiefte Strukturen verschmälert werden (Abbildung 2.5). Die Deformation der Stempelstrukturen steigt mit Erhöhung des angelegten Drucks [31, 40]. Des Weiteren wurde durch Simulationen vorhergesagt, dass die Verformung um so stärker ist, je weicher das Stempelmaterial ist, je größer die Grenzflächenenergie zwischen Mold und Lack ist und je kleiner die Stempelstrukturen sind [41].

2.1.5 Antihafbeschichtung

Es ist charakteristisch für den NIL-Prozess, dass Mold und Lack in engen Kontakt miteinander kommen. Speziell bei der Verwendung nanostrukturierter Stempel kann die Kontaktfläche sehr groß sein. Durch eine große Kontaktfläche kann es zu starker attraktiver Wechselwirkung der berührenden Oberflächen kommen. Dies führt zu hoher Adhäsion zwischen Lack und Mold. Es besteht die Gefahr, dass bei der Trennung Stempelstrukturen beschädigt werden oder Lack von der Substratoberfläche abgerissen wird. Um eine gute Trennung von Mold und Substrat zu gewährleisten, sollte die Stempeloberfläche eine möglichst niedrige Oberflächenenergie aufweisen. Für viele Mold-Materialien ist eine zusätzliche Antihafbeschichtung nötig, mit der

Abbildung 2.6:
Schematische Darstellung
des Luftkissenprinzips bei der
Nanoimprint Lithographie
(gemäß [44])



die freie Oberflächenenergie herabgesetzt wird. Die Beschichtung sollte die Oberflächentopographie des Molds nicht signifikant verändern. Gut geeignet zur Senkung der Oberflächenenergie sind perfluorierte Materialien. Diese können beispielsweise durch Aufschleudern oder Eintauchen aufgebracht werden. Entsprechende Moleküle mit perfluorierten Endgruppen können auch durch Selbstorganisation als dünne Monoschicht aufgebracht werden (siehe Abschnitt 2.4). Vorteilhaft bei selbstorganisierenden Monoschichten ist, dass diese im Allgemeinen eine Dicke von wenigen Ångström bis wenigen Nanometern haben und die Form selbst feinstrukturierter Molds somit erhalten bleibt. Auch dem Lack können oberflächenaktive Substanzen beigemischt werden, die die Adhäsion zwischen Lack und Mold herabsetzen.

2.1.6 Technische Realisierung des NIL-Prozesses

Zum kontrollierten Zusammenpressen von Substrat und Mold existieren verschiedene Ansätze. Oft werden die Komponenten zwischen zwei Platten eingespannt zusammengepresst, indem Druck auf die Platten ausgeübt wird. Dieser Ansatz wird als Parallelplattenprozess bezeichnet. Es ist möglich, diese Methode in Belichtern (*Mask Aligner*), die standardmäßig für die Photolithographie benutzt werden, zu integrieren. Allerdings existiert beim Parallelplattenprozess die Anforderung von extrem glatten und flachen Oberflächen der berührenden Objekte. Gerade bei großen Flächen ist diese Prämisse schwer einzuhalten und es kann zu inhomogener Strukturierung kommen. Um diesem Problem zu begegnen, wurde das Luftkissenprinzip für die Nanoimprint Lithographie entwickelt (siehe Abbildung 2.6). Substrat und Mold werden zwischen zwei Plastikfolien platziert und mittels Gasdruck zusammengepresst. Durch das Luftkissen wird der Druck gleichmäßig über die Kontaktfläche verteilt und Unregelmäßigkeiten werden ausgeglichen [42]. Mit Hilfe dieser Methode lassen sich auch inhomogene und sogar gebogene Oberflächen mit NIL strukturieren [43].

Um die Strukturierung von großen Flächen zu realisieren, kann mit einem kleineren Stempel nach und nach durch Versetzen die gesamte Oberfläche strukturiert werden.

Dabei wird ausschließlich die vom Stempel bedeckte Fläche beheizt (bei T-NIL) bzw. belichtet (bei UV-NIL). Letzteres ist bekannt als *Step and Flash Imprint Lithography*, S-FIL, Warenzeichen von Molecular Imprints Inc., USA [8]. Auch die Benutzung einer breiten Walze ist eine Möglichkeit, die Strukturübertragung auf große Flächen auszudehnen. Dabei kann entweder Mold [45] oder Substrat [46] auf der Walze aufgebracht sein. Übertragung von 300 nm-Linien auf Flächen mit Durchmessern von bis zu 40 cm konnten mit dieser Technik gezeigt werden [45].

2.1.7 Vorteile und Herausforderungen

In zahlreichen Publikationen wurde gezeigt, dass die Strukturauflösung bei der Nanoimprint Lithographie eher durch die Mold-Herstellung als durch den Druckprozess limitiert wird. Bereits in den frühen Arbeiten von Chou et al. in den 1990er Jahren wurde die Übertragung kleinster Strukturgrößen von bis zu 25 nm bzw. 10 nm [4, 27, 7] gezeigt. Später wurde berichtet, dass selbst die Replikation von dichten Linien mit einer Breite und einem Abstand von je 6 nm [47] und von einzelnen Strukturen mit einer Breite von 2.4 nm [30] handhabbar ist. Diese Möglichkeit der hochauflösenden Strukturierung im Bereich einzelner Nanometer ist einer der wichtigsten Vorteile der Nanoimprint Lithographie.

Hinzu kommt die Parallelität des Druckprozesses. Ausgedehnte Oberflächenbereiche können in einem einzigen, parallelen Schritt strukturiert werden. Dadurch könnten enorme Zeit- und Kostenersparnisse gegenüber seriellen Methoden, wie der Elektronenstrahlolithographie (EBL), erzielt werden. Der hohe Aufwand, der zur Herstellung des primären Molds benötigt wird (z.B. mit EBL), wird über sämtliche Imprints, die mit diesem Mold durchgeführt werden, verteilt. Damit bleiben anteilige Kosten und Zeitaufwand für die Druckprozesse umso niedriger, je mehr Imprints mit einem Mold ausgeführt werden. Von Molecular Imprints Inc. wurde gezeigt, dass ein Mold mehrere Tausend Mal zum Prägen verwendet werden kann, ohne signifikant an Strukturtreue zu verlieren.

Ein weiterer Gewinn ist die Möglichkeit dreidimensionale Strukturen herzustellen, die mit herkömmlichen Lithographietechniken nur schwer zu realisieren sind. Beispielsweise wurde gezeigt, dass sogenannte *T-Gates*, interessant für Mikrowellen-Transistoren, mittels NIL mit einem einzigen Lithographie-Schritt und anschließendem Lift-Off-Prozess hergestellt werden können [48].

Es tauchen auch einige Herausforderungen im Zusammenhang mit NIL auf. Problematisch für jegliche Nanostrukturierung sind Partikel, z.B. Staubpartikel, die sich meist im Größenbereich von μm oder mehr befinden und somit ausgedehnte Bereiche von

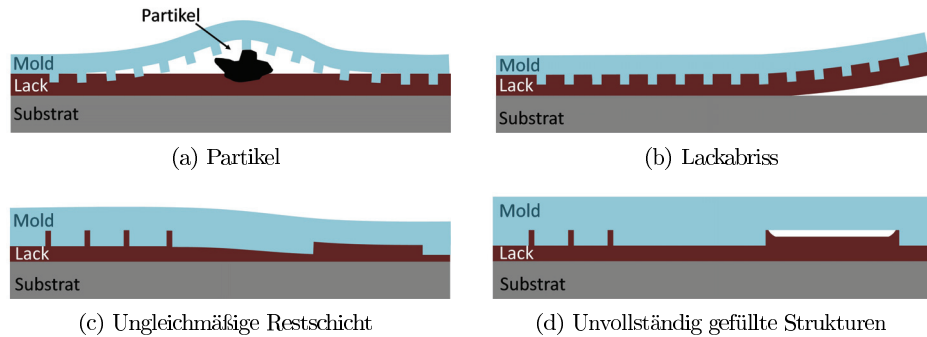


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung verschiedener Defekte, die bei der Nanoimprint Lithographie auftreten können

Nanostrukturen zerstören können. Partikel sind für die Nanoimprint Lithographie besonders kritisch, da Schmutzteilchen, die sich beim Prägeprozess zwischen Mold und Substrat befinden, ein großes Defektpotential besitzen (Abbildung 2.7 a). Nicht nur der Bereich, auf dem sich der Partikel selbst befindet wird in Mitleidenschaft gezogen, sondern auch ein vergleichsweise großer Bereich in dessen Umkreis. Es wird angenommen, dass die Defektdichte der entscheidende Parameter ist, der eine Hürde darstellt, um NIL zu einem kommerziellen Einsatz im großen Maßstab zu bringen [49].

Der direkte Kontakt zwischen Mold und Lack ist nicht nur wegen Partikeln problematisch, sondern auch in Bezug auf Adhäsion. Für einen defektfreien Imprint muss gewährleistet sein, dass die Adhäsion zwischen Substrat und Lack höher ist als die Adhäsion zwischen Lack und Mold. Anderenfalls ist mit einem Abreißen des Lacks zu rechnen, wodurch der Erfolg des Imprints gefährdet wird (Abbildung 2.7 b).

Typisch für die Nanoimprint Lithographie ist die Restschicht, die nach dem Prägen zwischen erhöhten Strukturen zurückbleibt. Falls die erzeugte Struktur in das darunterliegende Substrat übertragen werden soll, muss zunächst dieses Residual Layer durch einen Ätzprozess entfernt werden. Durch das Ätzen kann sich die Strukturtreue, zuvor definiert durch den Imprint, verschlechtern. Um auch nach dem Ätzen eine höchstmögliche Strukturqualität zu erhalten, sollte die Restschicht möglichst dünn und homogen sein.

Eine weitere Herausforderung ist die parallele Prägung von Strukturen verschiedener Größe. Das NIL-Prinzip basiert auf Materialverdrängung. Lack, der in Kavitäten des Stempels fließt, wird an anderer Stelle entfernt; für größere Strukturen muss mehr Material verdrängt werden. Es kann dadurch zu inhomogenen Restschichten des Lacks in der Umgebung unterschiedlich großer Strukturen kommen (Abbildung 2.7 c). Falls nicht ausreichend Material vorhanden ist, um bestimmte Kavitäten zu füllen, kommt es zu unvollständig gefüllten Strukturen (Abbildung 2.7 d). Dabei bleibt üblicherweise

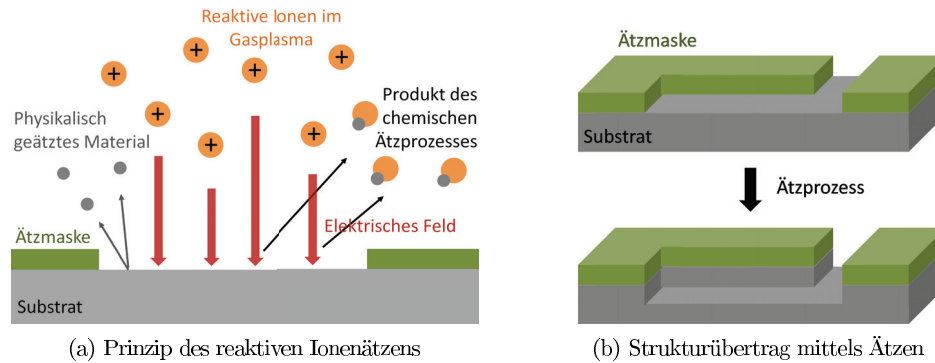


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der Funktionsweise des Ätzens für die Oberflächenstrukturierung

die Mitte der Struktur unausgefüllt, da der Lack von den Rändern her in die Kavität gedrückt wird [11]. Man kann dieser Herausforderung begegnen, indem der Lack tropfenweise auf das Substrat aufgebracht wird. Verteilung und Volumen der abgesetzten Tropfen werden entsprechend dem Lackbedarf gewählt, der durch das laterale Muster des Molds definiert ist.

2.2 Weitere Strukturierungsmethoden

2.2.1 Reaktives Ionenätzen

In der Halbleitertechnologie sind Ätzverfahren zur Mikro- und Nanostrukturierung unentbehrlich.¹ Sowohl nasschemische (Nassätzen) als auch Trockenätzverfahren (Trockenätzen) werden angewendet, um lithographisch erzeugte Strukturen von einem Lack in darunterliegende Materialschichten zu übertragen. Während beim nasschemischen Ätzen ein Abtrag von Oberflächenmaterial in einer flüssigen Phase stattfindet, werden bei Trockenätzverfahren die entfernten Stoffe direkt von der Festkörperoberfläche in die Gasphase überführt. Beim Nassätzen spielt Diffusion der reaktiven Bestandteile in der flüssigen Phase eine wichtige Rolle. Im Gegensatz dazu werden beim Trockenätzen effizientere Transportmechanismen ausgenutzt. Die reaktiven Bestandteile in der Gasphase werden gerichtet auf die Festkörperoberfläche beschleunigt. Die Konzentration der reaktiven Bestandteile ist deshalb üblicherweise beim Trockenätzen deutlich geringer als beim Nassätzen.

¹Eine Übersicht zum Ätzen in der Mikrosystemtechnologie liefert Köhler [50].

Reaktives Ionenätzen (*Reactive Ion Etching*, RIE) ist ein Trockenätzverfahren, bei dem reaktive Ionen verwendet werden (Abbildung 2.8 a). Die reaktiven Ionen werden in einem Gasplasma erzeugt und durch ein elektrisches Feld auf die zu ätzende Oberfläche gerichtet. Beim Auftreffen findet eine chemische Reaktion zwischen Ionen und Oberflächenmolekülen bzw. -atomen statt. Das flüchtige Ätzprodukt wird durch das angelegte Vakuum abtransportiert. Chemisches Ätzen bietet die Möglichkeit selektiven Materialabtrags. So kann eine lithographisch erzeugte Struktur als Ätzmaske dienen, wenn sie eine andere chemische Zusammensetzung als darunterliegende Schichten aufweist (Abbildung 2.8 b). Die Strukturen werden mit passenden reaktiven Gasen in darunterliegende Schichten übertragen, während die Maske im Idealfall unversehrt bleibt. Bei chemischen Ätzprozessen besteht durch Seitenwandpassivierung die Möglichkeit des anisotropen, d.h. richtungsabhängigen, Materialabtrags, mit dem Strukturen mit hohem Aspektverhältnis realisiert werden können. Zusätzlich zum chemischen Ätzprozess findet beim RIE mechanischer Abtrag (physikalisches Ätzen) durch *Sputtern* statt. Dabei werden durch inelastische Stoßprozesse Atome aus der Oberfläche durch die eintreffenden Ionen herausgeschlagen. Dieser Prozess kann abhängig von Parametern wie Ionenmasse und Gasdruck unterschiedlich stark ausgeprägt sein.

Ein weiteres Trockenätzverfahren ist das Reaktive Ionenstrahlätzen (*Reactive Ion Beam Etching*, RIBE). Hierbei wird ein Ionenstrahl auf die Probenoberfläche fokussiert. Primär findet physikalischer Materialabtrag statt, bei dem Oberflächenatome durch die stark beschleunigten Ionen herausgeschlagen werden. Neben dem Sputtern gibt es beim RIBE ebenfalls eine chemische Ätzkomponente durch Verwendung eines chemisch reaktiven Gases.

2.2.2 Elektronenstrahlolithographie

Die Elektronenstrahlolithographie² (*Electron Beam Lithography*, EBL) ist eine Methode zur Oberflächenstrukturierung mit hoher Auflösung. Ein fokussierter Elektronenstrahl wird benutzt, um ein Material (Lack) auf einem Substrat zu strukturieren [53]. Die Strukturen werden direkt in den Lack „geschrieben“, der durch den Elektronenbeschuss chemisch verändert wird. Die Elektronen des schreibenden Strahls dringen in die Probenoberfläche ein und werden dort elastisch und inelastisch gestreut. Es entsteht ein birnenförmiges Energieabsorptionsprofil. Durch Elektronen des primären Strahls und auch durch gestreute Elektronen wird der Lack mehr oder weniger stark „belichtet“ (Abbildung 2.9). In den belichteten Bereichen werden entweder chemische Bindungen aufgebrochen (Positivlack) oder Vernetzung von kleineren Einheiten

²Eine Übersicht findet man in [51, 52].

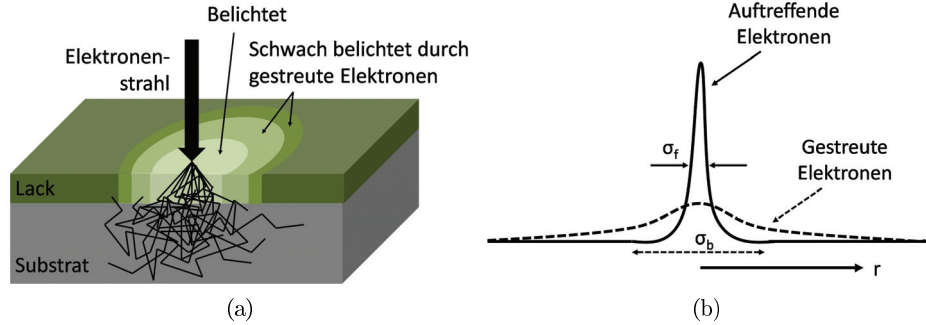


Abbildung 2.9: Veranschaulichung des Proximity-Effekts bei der Elektronenstrahl-lithographie: (a) Belichtung des Lacks durch auftreffende Primärelektronen und im Substrat gestreute Elektronen (gemäß [52]); (b) qualitative Intensitätsverteilung auftreffender und gestreuter Elektronen (gemäß [51])

angeregt (Negativlack). Im nachfolgenden Entwicklungsschritt wird im Falle des Positivlacks das belichtete Material, im Falle des Negativlacks das unbelichtete Material, entfernt. Dies geschieht durch Lösung des entsprechenden Materials in einem geeigneten Lösungsmittel. Ein typischer Positivlack ist Polymethylmethacrylat (PMMA). Als Negativlack für die EBL wird z.B. Hydrogensilsesquioxan (HSQ) verwendet. Es wurde in der Vergangenheit gezeigt, dass HSQ ein besonders hohes Auflösungsvermögen besitzt [54, 55, 56].

Nachteil der Elektronenstrahlolithographie ist die serielle Arbeitsweise, die zu langen Bearbeitungsdauern führt. Ebenfalls nachteilig ist der auftretende *Proximity-Effekt* [57, 58, 59]. Dieser Effekt beschreibt in der EBL die Tatsache, dass die Belichtung eines bestimmten Punktes mit der Belichtung von Punkten in dessen Umgebung zusammenhängt. Ursache sind gestreute Elektronen, die im Substrat entstehen und sowohl in den belichteten Bereich als auch in dessen Umgebung emittiert werden (Abbildung 2.9). Durch Überlagerung der Intensitäten von gestreuten Elektronen kommt es zu verstärkter Belichtung abseits des primären Elektronenstrahls. Das entstehende Energieprofil eines einfallenden Elektronenstrahls und der dadurch entstehenden gestreuten Elektronen wird durch die Proximity-Funktion $f_p(r)$ beschrieben [51]:

$$f_p(r) = k \left[e^{(-r^2/\sigma_f^2)} + \eta \left(\frac{\sigma_f^2}{\sigma_b^2} \right) e^{(-r^2/\sigma_b^2)} \right] \quad (2.1)$$

Dabei ist r die radiale Entfernung vom Mittelpunkt des einfallenden Elektronenstrahls, σ_f und σ_b bezeichnen die Standardabweichungen der Intensitätsprofile der einfallenden bzw. der gestreuten Elektronen als Maß für deren Breite (siehe auch Abbildung 2.9b). Die Funktion klingt nach außen hin (mit wachsendem r) ab. Das Energieprofil des primären Elektronenstrahls ist typischerweise schmal, da die Elektronen

gebündelt auf die Oberfläche fokussiert werden. Die gestreuten Elektronen weisen meist ein deutlich breiteres Profil auf. Die typische Entfernung, bei der Proximity-Effekte noch eine Rolle spielen, beträgt einige Mikrometer.

Um Proximity-Effekte zu verringern, kann eine lateral variierende Belichtungsintensität als Proximity-Korrektur verwendet werden. Diese hängt von dem zu schreibenden Muster ab und muss zuvor aufwendig berechnet werden. Es ist zu beachten, dass eine perfekte Kompensation der Proximity-Effekte nicht möglich ist, da dafür negative Intensitäten nötig wären [51].

Trotz der geschilderten Schwierigkeiten ist Elektronenstrahlolithographie meist die Methode der Wahl, um Molds im Nanometer-Bereich zu strukturieren. Die zeit- und kostenintensive Moldherstellung mit EBL wird auf zahlreiche Nanoimprint-Prozesse verteilt und somit rentabel.

2.3 Charakterisierungsmethoden

Die Charakterisierung von Objekten mit Dimensionen im Nanometer-Bereich stellt eine wissenschaftliche Herausforderung dar, für die hochentwickelte Messmethoden benötigt werden. Da die laterale Auflösung von Strukturen im Lichtmikroskop durch die Wellenlänge auf etwa 200 nm begrenzt ist, wurden Techniken entwickelt, bei der deutlich kleinere Wellenlängen ausgenutzt werden wie z.B. bei der Elektronenmikroskopie. Dazu gehören die Rasterelektronenmikroskopie (REM) und die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Alternativ kann auch eine feine Spitze zum Abtasten verwendet werden, wie es bei der Rastersondenmikroskopie der Fall ist. Beispiele für Rastersondenmethoden sind die Rastertunnelmikroskopie und die Rasterkraftmikroskopie. Zur Vermessung von Oberflächenfilmen mit geringer Ausdehnung in z-Richtung wiederum ist die Ellipsometrie ein geeignetes Werkzeug. Makroskopische Veränderungen der Benetzbarkeit und damit der Oberflächenenergie können mit Hilfe der Kontaktwinkelmessung untersucht werden.

2.3.1 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (*Atomic Force Microscopy*, AFM) ist die am weitesten verbreitete Rastersondenmikroskopie, da sie sowohl für leitende als auch für isolierende Proben verwendet werden kann. Eine feine Spitze, befestigt auf einer Blattfeder (*Cantilever*), wird über eine Oberfläche bewegt (bzw. die Oberfläche wird unter

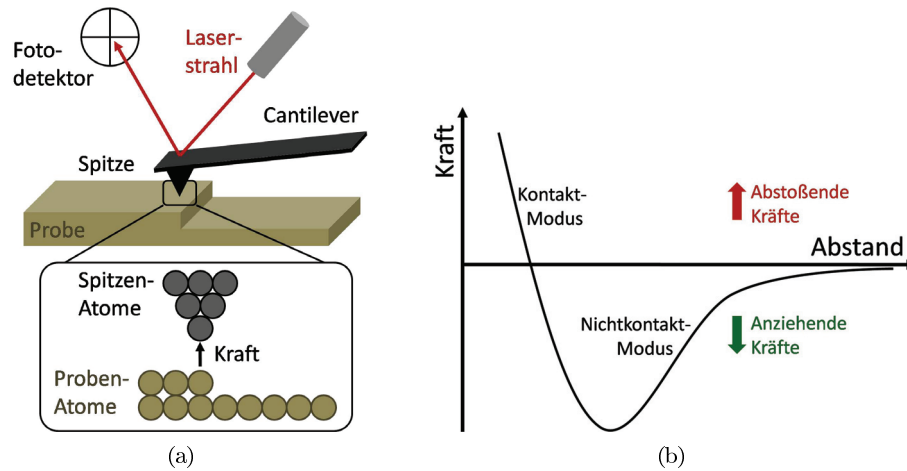


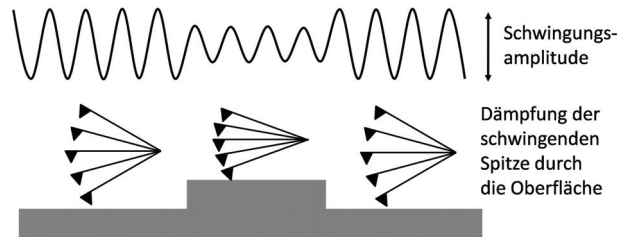
Abbildung 2.10: Schematische Darstellung (a) des Prinzips der Rasterkraftmikroskopie und (b) der herrschenden Kräfte zwischen Spitzen- und Proben-Atomen bei der Rasterkraftmikroskopie

der Spitze bewegt) (Abbildung 2.10a). Die Verschiebung von Spitze und Oberfläche relativ zueinander wird durch Piezoelemente gesteuert. Die Wechselwirkung zwischen Spitzen- und Probenatomen bewirkt eine Auslenkung des Federarms. Sowohl anziehende als auch abstoßende Kräfte wirken zwischen Spitze und Probe. Die Änderung der Kraft als Funktion des Abstands zwischen Spitze und Probe ist in Abbildung 2.10b dargestellt. Die Detektion der Verbiegung, und damit der auftretenden Kraft, geschieht üblicherweise optisch durch einen Laserstrahl, der vom Spitzenarm auf einen Detektor reflektiert wird.

AFM-Messungen sind in verschiedenen Modi möglich. Im Kontakt-Modus wird die Spitze in Kontakt mit der Probenoberfläche gebracht. Die Oberfläche wird entweder in konstanter Höhe abgerastert oder mit konstanter Kraft. Bei der Abrasterung in konstanter Höhe wird die z-Position des Cantilevers konstant gehalten. Die Auslenkung des Cantilevers repräsentiert die Oberflächentopographie der Probe. Bei der Messung mit konstanter Kraft wird die Auslenkung des Cantilevers in einem Regelkreislauf konstant gehalten. Als bildgebende Information wird hier die Änderung der Piezo-Spannung benutzt, die benötigt wird, um die Auslenkung des Federarms konstant zu halten. Messungen im Kontakt-Modus sind für die berührenden Oberflächen strapazierend; Spitze und Probe können beschädigt werden.

Im intermittierenden Modus (*Tapping*-Modus) wird der Cantilever zu Schwingungen nahe seiner Resonanzfrequenz f_0 angeregt. Die Oberfläche wird in einem Abstand von typischerweise 1 bis 100 nm abgerastert. Die Spitze berührt die Oberfläche nur periodisch. Dadurch ist die Gefahr der Beschädigung von Spitze und Probe gerin-

Abbildung 2.11: Schematische Darstellung einer AFM-Spitze, die im intermittierenden Modus eine Oberfläche abrastert und deren Schwingung dabei gedämpft wird



ger als im Kontakt-Modus. Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe führen zur Schwingungsdämpfung (Abbildung 2.11). Üblicherweise wird die Oberfläche abgebildet, indem die Schwingungsamplitude durch einen Regelkreislauf konstant gehalten wird.

2.3.2 Rasterelektronenmikroskopie

Elektronenmikroskopie bezeichnet eine Reihe von Charakterisierungsmethoden, bei denen eine Probe mit Hilfe eines auf die Probe gerichteten Elektronenstrahls abgebildet wird. Im Vergleich zu Photonen, die in der Lichtmikroskopie verwendet werden, weisen beschleunigte Elektronen eine deutlich geringere Wellenlänge auf. Mit Elektronenmikroskopen ist deshalb eine höhere Auflösung möglich.

Bei der Rasterelektronenmikroskopie³ (REM) wird die Oberfläche einer Probe abgebildet, indem ein Elektronenstrahl zeilenweise darüber geführt wird. Elektronen werden mittels einer Elektronenquelle, z.B. einer Wolfram-Glühkathode, erzeugt und durch mehrere Linsen zu einem feinen Strahl (Sonde) mit wenigen Nanometern Durchmesser fokussiert. Mittels Ablenkspulen wird die Sonde über die Probenoberfläche gerastert. Der Elektronenstrahl wechselwirkt mit Probenatomen in elastischen und inelastischen Streuprozessen. Dadurch werden verschiedene Signale von jedem abgerasterten Punkt der Oberfläche emittiert. Dazu gehören Sekundär-, Rückstreu- und Auger-Elektronen, sowie charakteristische Röntgenstrahlung. Die emittierten Signale werden von verschiedenen Detektoren erfasst, verstärkt und als unterschiedlich helle Bildpunkte auf einen Monitor übertragen. Die Intensitätsunterschiede im Bild beruhen auf Emissionsunterschieden der Probenoberfläche, die auf verschiedene Effekte zurückzuführen sind. Die Wechselwirkungsprozesse der Primärelektronen mit den Probenatomen finden dabei in charakteristischer Anregungstiefe der Probe statt (Abbildung 2.12). Schwach gebundene Elektronen in der Nähe der Festkörperoberfläche werden im Laufe des Anregungsprozesses durch inelastische Atomanregung als Sekundärelektronen (SE) emittiert. Sie besitzen eine niedrige Energie (< 50 eV)

³Eine Einführung bietet [60], Kapitel Rasterelektronenmikroskopie von Wetzig

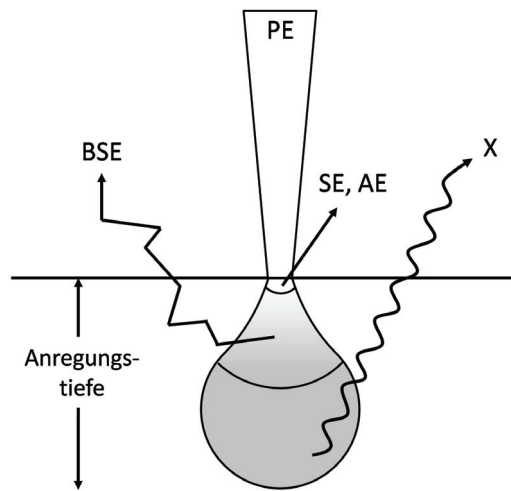


Abbildung 2.12: Durch Primärelektronen (PE) angeregtes Gebiet einer Festkörperoberfläche: Aus unterschiedlichen Anregungstiefen werden Sekundärelektronen (SE), Auger-Elektronen (AE), Rückstreuelektronen (BSE) und Röntgenstrahlung (X) emittiert (gemäß [60])

und stammen aus einer Anregungstiefe von wenigen Nanometern. Sekundärelektronen sind gut geeignet zur Abbildung der Topographie. Aber auch lokale Änderungen der Elementzusammensetzung, der Kristallorientierung, des Oberflächenpotentials, der magnetischen Domänen und der elektrischen Leitfähigkeit haben Einfluss auf die emittierten Sekundärelektronen. Auger-Elektronen (AE) stammen ebenfalls aus einer Anregungstiefe von wenigen Nanometern. Sie entstehen bei der Ionisation der Festkörperatome durch die Primärelektronen. Ihre Energie ist elementspezifisch und liegt zwischen 50 eV und 2 keV. Sie tragen hauptsächlich zum Materialkontrast bei. Die Informationstiefe der Rückstreuelektronen (*Back Scattered Electrons*, BSE) beträgt einige 100 nm. Sie besitzen Energien > 50 eV. Rückstreuelektronen tragen sowohl zum Topographie- als auch zum Materialkontrast bei. Charakteristische Röntgenstrahlung (X) stammt aus dem gesamten Anregungsvolumen mit einer maximalen Tiefe von wenigen Mikrometern und enthält hauptsächlich Informationen zum Materialkontrast. Meist wird in der Rasterelektronenmikroskopie mit SE-Detektoren (hauptsächlich zur Abbildung der Topographie) und BSE-Detektoren (hauptsächlich zur Abbildung des Materialkontrasts) gearbeitet. Ein spezieller Detektor für Sekundärelektronen ist der Inlens-Detektor, der ringförmig über dem Objekt angeordnet ist. In den Inlens-Detektor treten nur die durch den Primärstrahl ausgelösten Elektronen, die aus einem sehr kleinen Areal stammen. Deshalb bietet ein Inlens-Detektor eine erhöhte Auflösung gegenüber einem herkömmlichen SE-Detektor, auf den auch Elektronen auftreffen, die durch energiereichere, rückgestreute Elektronen in der Probe ausgelöst wurden.

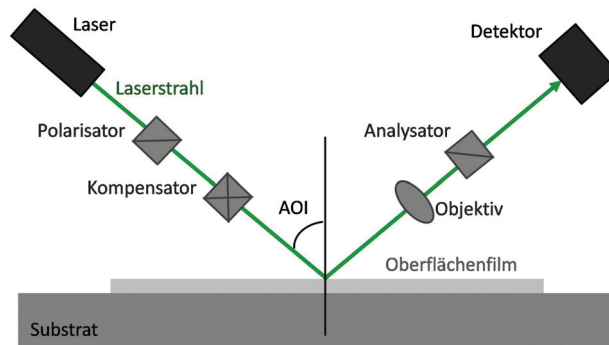


Abbildung 2.13: Typischer Aufbau eines Nulling-Ellipsometers

2.3.3 Ellipsometrie

Ellipsometrie ist eine sehr empfindliche Methode zur Bestimmung der Dicke bzw. dielektrischen Eigenschaften von Oberflächenschichten. Ausgenutzt wird hierbei der Effekt, dass sich der Polarisationszustand eines Lichtstrahls ändern kann, wenn der Strahl an der Grenzschicht zwischen verschiedenen Materialien reflektiert wird. Da das gesamte System, bestehend aus Substrat und Oberflächenschichten, die Änderung der Polarisation beeinflusst, wird diese Methode oft benutzt, um Schichtdicke oder Brechungsindex dünner Oberflächenfilme zu analysieren. Die Bezeichnung der Methode ist abgeleitet von der Tatsache, dass die Polarisation des Lichts, speziell nach der Reflektion, oft elliptisch ist.

Bei einer ellipsometrischen Messung wird monochromatisches, polarisiertes Licht auf eine Probenoberfläche gestrahlt und dort reflektiert. Die elektromagnetische Welle wechselwirkt mit der Probe, um schließlich eine reflektierte Welle mit veränderter Polarisation zu erzeugen. Strahlt man linear polarisiertes Licht auf eine Oberfläche, weist der reflektierte Lichtstrahl im Allgemeinen einen elliptischen Polarisationszustand auf. Ebenso ergibt ein solcher elliptisch polarisierter Lichtstrahl (aber mit umgekehrter Drehrichtung) linear polarisiertes Licht nach der Reflektion. Demnach ist es möglich, den Polarisationszustand zu detektieren, indem ein zweiter Polarisator als Analysator hinzugeschaltet wird. Zwei lineare Polarisatoren, die in einem Winkel von 90° zueinander stehen (gekreuzte Polarisatoren) lassen kein Licht passieren. Das Prinzip, einen zweiten Polarisator unter einem Winkel von 90° zu benutzen, um linear polarisiertes Licht auszulöschen, wird als *Nulling* bezeichnet.

Ein typischer Aufbau eines Nulling-Ellipsometers ist in Abbildung 2.13 gezeigt. Der Lichtstrahl wird üblicherweise mit Hilfe eines Lasers erzeugt und durch einen Polarisator polarisiert. Nach der Reflektion an der Probe wird die elektromagnetische Welle durch einen Analysator in einen Detektor geleitet. Als Detektor kann beispielsweise

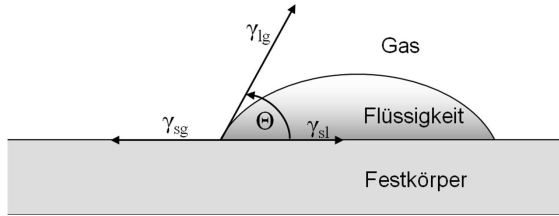


Abbildung 2.14: Drei-Phasen-System Festkörper/Flüssigkeit/-Gas mit dem Kontaktwinkel Θ und den Grenzflächenenergien von Festkörper/Gas γ_{sg} , Festkörper/Flüssigkeit γ_{sl} und Flüssigkeit/Gas γ_{lg}

eine CCD⁴-Kamera benutzt werden. Der Analysator wird gedreht, bis ein Intensitätsminimum (die Null) erreicht ist.

Ellipsometrie kann dazu verwendet werden, in einem definierten Oberflächenbereich eine mittlere Schichtdicke zu bestimmen. Dazu wird integrativ über den ausgewählten Bereich ein Intensitätsminimum ermittelt. Dies ist bei homogenen Schichten zur Schichtdickenmessung interessant. Des Weiteren können Messungen zur Kartierung der Oberfläche durchgeführt werden. Bei diesem *Mapping* wird das Intensitätsminimum für jeden einzelnen Bildpunkt bestimmt. So kann für jeden Bildpunkt eine individuelle Schichtdicke berechnet werden. Die Mapping-Funktion ist besonders für strukturierte Oberflächen mit lateral variierenden Schichtdicken nützlich.

2.3.4 Kontaktwinkelmessung

Der Kontaktwinkel Θ ist der Winkel, bei dem eine Flüssigkeits/Gas-Grenzfläche eine Festkörper-Oberfläche trifft (Abbildung 2.14). Er ist ein Maß für die Benetzbarkeit einer Oberfläche mit einer bestimmten Flüssigkeit. Je kleiner der Kontaktwinkel, desto besser ist die Benetzbarkeit. Der Kontaktwinkel Θ spiegelt die Wechselwirkungen zwischen den berührenden Phasen und deren Ähnlichkeit wider.

Das Verhältnis zwischen Kontaktwinkel und thermodynamischen Eigenschaften der beteiligten Phasen ist durch die Youngsche Gleichung gegeben:

$$\cos\Theta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} \quad (2.2)$$

mit den Grenzflächenenergien Festkörper/Gas (γ_{sg}), Festkörper/Flüssigkeit (γ_{sl}) und Flüssigkeit/Gas (γ_{lg}).

Wird Wasser als Messflüssigkeit verwendet, so dient der Kontaktwinkel Θ_{H_2O} als Maß für die Hydrophilie der Oberfläche. Der Wassertropfen spreitet vollständig auf sehr hydrophilen Oberflächen. Große Kontaktwinkel ($>90^\circ$) weisen auf eine hydrophobe Oberfläche hin.

⁴ Charge-Coupled Device

Eine Möglichkeit den Kontaktwinkel zu messen ist das Verfahren des ruhenden Tropfens. Es basiert auf der Untersuchung der Form eines Tropfens, der auf einer Festkörperoberfläche liegt. Das Bild des Tropfens wird aufgenommen und die Tropfenform analysiert.

2.4 Selbstorganisierende Monoschichten

Dünne Filme mit einer Dicke von nur wenigen Nanometern können die Oberflächeneigenschaften eines Substrats vollständig verändern während die Topographie der Probe erhalten bleibt.⁵ Der älteste Ansatz zweidimensionale Oberflächenfilme herzustellen ist die *Langmuir-Blodgett-Technik* [62, 63, 64, 65]. Amphiphile Moleküle werden auf einer Flüssigkeit aufgebracht und organisieren sich durch thermodynamische Triebkräfte selbstständig an der Grenzfläche Flüssigkeit/Luft. Die Moleküle können dann auf eine feste Oberfläche übertragen werden, indem ein Substrat aus der Flüssigkeit gezogen wird, während gleichzeitig der Molekülfilm an der Flüssigkeits/Luft-Grenzfläche kontrolliert zusammengedrückt wird.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung zweidimensionaler Molekülfilme ist die Bildung selbstorganisierender Monoschichten (*Self-assembled Monolayer*, SAM) [66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74].⁶ SAMs sind molekulare Anordnungen, die sich spontan auf geeigneten Substratoberflächen bilden. Dafür muss das Substrat den Molekülen ausgesetzt sein (z.B. als Flüssigkeit, Lösung oder Dampf). Der Stoff bildet eine Oberflächenbeschichtung, die aus einer einzelnen Lage von Molekülen besteht. Überschüssige Moleküle können nicht an die bereits bestehende Monolage anbinden; der Prozess ist selbstlimitierend.

Ein Molekül, das fähig ist selbstorganisierende Monoschichten zu bilden, besteht nach energetischen Gesichtspunkten aus drei Teilen (Abbildung 2.15). Die Kopfgruppe geht den exothermsten Prozess ein: Chemisorption oder Physisorption auf der Oberfläche. Die Kopfgruppe reagiert mit passenden Adsorptionsstellen an der Oberfläche. Die durch Chemisorption freiwerdende Energie befindet sich im Bereich mehrerer Hundert kJ/mol. Auf Grund der exothermen Reaktion streben die Moleküle danach, mit der Kopfgruppe jede verfügbare Bindungsstelle auf der Oberfläche zu besetzen. Während dieses Prozesses werden bereits adsorbierte Moleküle zusammengeschoben.

Der zweite Molekülteil ist ein Abstandshalter (*Spacer*), typischerweise eine apolare Alkylkette (C_nH_{2n}). Die hier auftretenden intermolekularen Van-der-Waals-Wechselwirkungen sind in der Größenordnung einiger kJ/mol (exotherm) pro CH_2 -Einheit.

⁵Überblick über ultradünne Filme gibt Ulman in [61].

⁶Überblick über Selbstorganisation geben [75, 76]

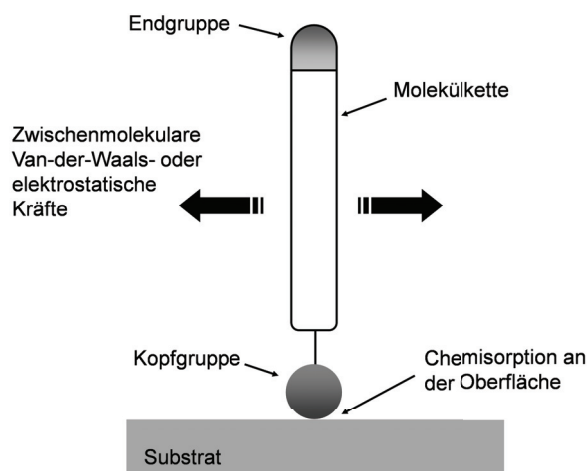


Abbildung 2.15: Aufbau eines typischen Moleküls, das selbstorganisierende Monoschichten bilden kann (gemäß [61])

Van-der-Waals-Wechselwirkungen sind limitiert auf kurze Reichweiten. Nachdem die Moleküle durch Chemisorption auf der Oberfläche verankert sind, beginnt die Bildung einer hochgeordneten, dicht gepackten Anordnung. Falls in der Alkylkette polare Gruppen substituiert sind, dominieren zwischen den Ketten langreichweitige elektrostatische Wechselwirkungen.

Die Endgruppe des Moleküls bildet den dritten Teil. Sie bestimmt die Eigenschaften der SAM-Oberfläche, z.B. Benetzbarkeit und Reaktivität. Die Endgruppen sind bei Raumtemperatur oft ungeordnet, können aber auch Netzwerke, z.B. durch Wasserstoffbrückenbindungen, ausbilden.

Die bekanntesten und meistuntersuchten SAMs sind Alkanthiole, die auf Edelmetallen adsorbiert sind [77, 72, 73, 74, 78].⁷ Die hohe Affinität der Thiol-Gruppe zu Gold führt zu spontaner Bildung von Au-S-Bindungen. Die Bindungsenergie der Au-S-Bindung beträgt etwa 200 kJ/mol [79]. SAMs von Alkanthiolen auf Gold wurden wegen ihres Modellcharakters intensiv untersucht. Alkanthiole sind in einer hexagonalen ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R 30°-Struktur relativ zu einer unterliegenden Au(111)-Oberfläche angeordnet (Abbildung 2.16 a) [80]. Die Alkanketten wechselwirken untereinander über Van-der-Waals-Kräfte und sind typischerweise geneigt (Abbildung 2.16 b). Der Neigungswinkel α ist abhängig von der Art der organischen Kette. Bei n-Alkanthiolen auf Au(111) beträgt $\alpha \approx 28^\circ$, wenn die Oberfläche vollständig mit Molekülen bedeckt ist [81, 79]. Auf Gold-Oberflächen ist dieser Winkel für alle n konstant. Dadurch ergibt sich eine unterschiedliche Orientierung der Endgruppe für gerade und ungerade n. Bei Silber-Oberflächen beobachtet man ein anderes Verhalten. Hier bleibt die Orientierung der Endgruppe für alle n konstant, während der Neigungswinkel α von der

⁷Übersicht über Thiole auf Gold ist gegeben in [75] und [79]

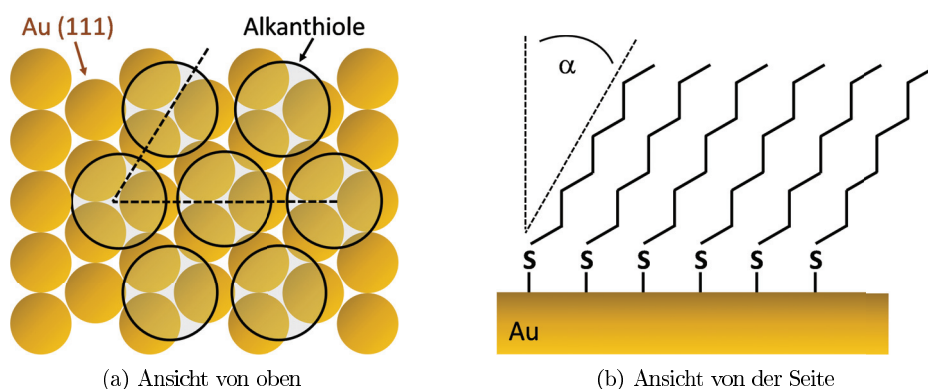


Abbildung 2.16: Schematische Darstellung der typischen Anordnung von SAMs aus Alkanthiolen auf Gold

Parität der Alkankette abhängt [82]. Bei unvollständiger Bedeckung, z.B. während des Anordnungsprozesses, liegen die Moleküle flach auf der Oberfläche. Bei der Bildung der Monolage werden mehr und mehr Stellen durch die Thiole besetzt. Dabei werden die Moleküle aufgerichtet und zusammengeschoben, bis eine dichte Monolage gebildet ist.

Zur Herstellung von SAMs auf hydroxylierten Oberflächen, z.B. Siliciumdioxidoberflächen, können Organosilane verwendet werden [66, 83, 67, 68, 69]. Der Reaktionsmechanismus der Silanisierung einer SiO_2 -Oberfläche ist in Abbildung 2.17 dargestellt. An der oxidierten Oberfläche entstehen durch Reaktion mit Wasser Silanol-Gruppen (Si-O-H). Auch die Kopfgruppe (z.B. Chlor-, Ethoxy- oder Methoxy-Gruppen) der Organosilanmoleküle wird hydrolysiert und wechselwirkt über Wasserstoffbrückenbindungen mit Hydroxyl-Gruppen der Oberfläche und anderer Silanmoleküle. Schließlich binden die Kopfgruppen kovalent an die Oberfläche an und vernetzen untereinander zu einer stabilen Monoschicht. Dieser Mechanismus ist als idealisiertes Modell zu betrachten. Tatsächlich käme es bei einer solchen Anordnung zu sterischen Behinderungen. Bei einer idealen Siliciumdioxid-Oberfläche berechnet sich die Dichte von Hydroxylgruppen zu $1/22 \text{ \AA}^2$. Bei vollständiger Anbindung von Molekülen an Silanolgruppen würden die aliphatischen Ketten überlappen [84, 85, 86]. Es wird angenommen, dass die Kopfgruppen der Organosilane lediglich teilweise an die Oxidoberfläche angebunden sind und teilweise untereinander vernetzen [67, 68]. Mit steigendem Vernetzungsgrad kommt es zu Verringerung der Ordnung, da die organischen Ketten zwangsläufig aufgespreizt werden [87].

Wasser spielt bei der Silanisierungs-Reaktion eine wesentliche Rolle. Ein gewisser Anteil an Wasser muss vorhanden sein, damit Hydroxylgruppen entstehen und die

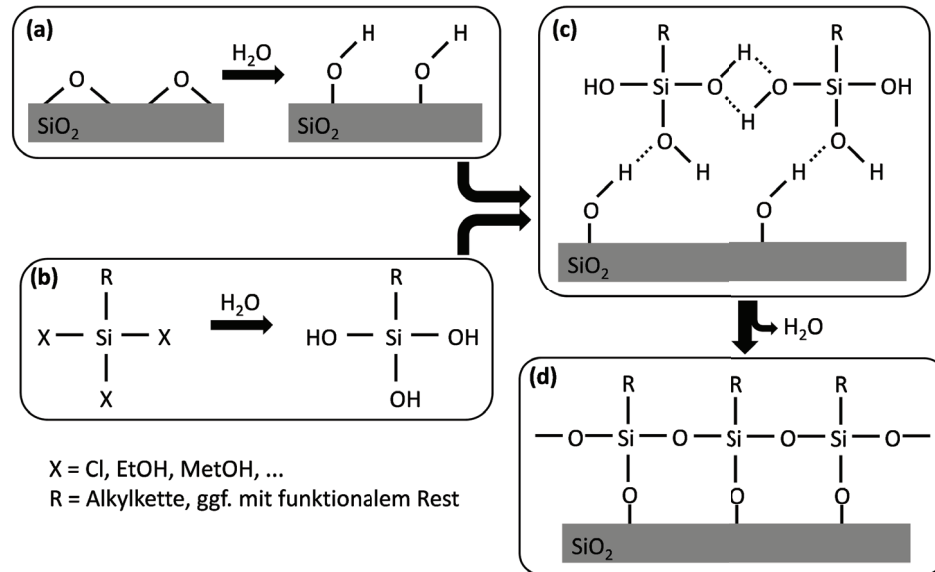


Abbildung 2.17: Mechanismus zur Bildung selbstorganisierender Monoschichten von Organosilanen auf hydroxilierte Oberfläche in Anwesenheit von Wasser (gemäß [83])

Reaktion stattfindet. Bei Abwesenheit von Wasser wird die Bildung von Schichten niedriger Qualität beobachtet [88, 89]. Mit steigendem Wasseranteil erreichen die Oberflächenfilme eine höhere Qualität [90, 91]. Ein Überangebot an Wasser kann andererseits zu unerwünschter Polymerisation von Silanmolekülen untereinander und Bildung von Multilagen auf der Oberfläche führen.

Selbstorganisierende Monoschichten finden je nach Endgruppe vielfältige Verwendung. So können Moleküle mit perfluorierter Alkylkette $(-\text{CF}_2)_n-\text{CF}_3$ als Antihafbeschichtung benutzt werden, beispielsweise zur Beschichtung von Stempeln für die Soft Lithographie [1]. Aminofunktionalitäten $(-\text{NH}_2)$ können mit dieser Methode auf die Oberfläche gebracht werden, um Biomoleküle, z.B. Enzyme [92] oder DNA [93], oder citratstabilisierte Nanopartikel zu immobilisieren [94]. Thiolgruppen $(-\text{SH})$ können zur Adhäsion von Gold verwendet werden [95, 96, 97]. Das Einbringen von Epoxy- oder Vinylgruppen $(-\text{CH}=\text{CH}_2)$ ermöglicht weitere Bindungsreaktionen, mit denen definierte Multilagen erzeugt werden können [68].

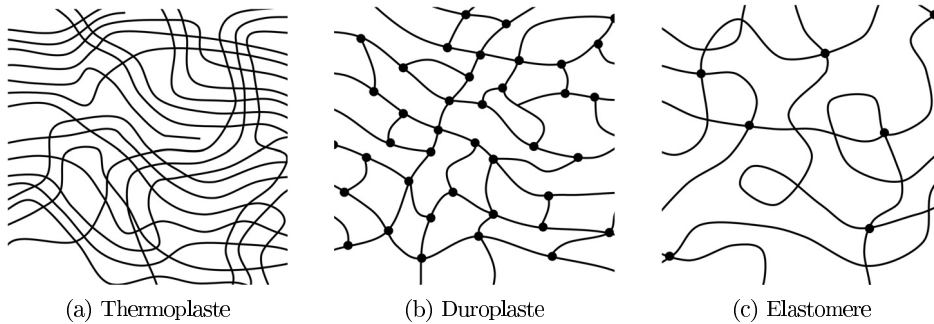


Abbildung 2.18: Schematische Darstellung verschiedener Arten von Polymeren; Linien stellen Molekülketten dar, Kreise symbolisieren Verknüpfungspunkte

2.5 Polymere

Polymere [98] sind Makromoleküle bestehend aus wiederkehrenden, gleichartigen Struktureinheiten, den Monomeren. Die Monomere sind durch kovalente Bindungen zu langen Ketten (lineare Polymere) oder ausgedehnten Netzwerken (vernetzte Polymere) verknüpft. Die Anzahl der Monomereinheiten pro Polymermolekül stellt den Polymerisationsgrad P_n dar. P_n lässt sich auch aus der molaren Masse M des Polymers ablesen. Da es technisch nicht möglich ist, Polymere mit exakt definiertem Polymerisationsgrad herzustellen, sind P_n und M Mittelwerte der statistisch verteilten Größen der Polymermaterialien.

Polymere lassen sich anhand ihres molekularen Aufbaus und der daraus resultierenden makroskopischen Eigenschaften in die Kategorien der Thermoplaste, Duroplaste und Elastomere einteilen.

Thermoplaste sind lineare oder verzweigte Polymere (Abbildung 2.18 a), deren Ketten durch intermolekulare Wechselwirkungen, wie Van-der-Waals-Wechselwirkungen, zusammengehalten werden. Die Ketten sind amorph angeordnet, können aber auch kristalline Gebiete aufweisen. Beim Erhitzen gehen zunächst kristalline Bereiche in amorphe Bereiche über. Im Bereich der Glasübergangstemperatur T_g findet ein Wechsel vom festen Zustand in den viskoelastischen Zustand statt (Abbildung 2.19). Oberhalb T_g werden die Kettensegmente beweglicher und lassen sich leichter gegeneinander verschieben, das Material wird weicher. Nach dem viskoelastischen Plateau tritt bei weiterer Temperaturerhöhung wieder eine signifikante Änderung der mechanischen Eigenschaften ein, das Material schmilzt. Es ist nun viskos fließfähig und lässt sich gut verformen. Thermische Nanoimprint Lithographie (siehe Abschnitt 2.1.1), bei der ein thermoplastischer Lack verformt wird, wird üblicherweise im Temperaturbereich des viskosen Fließens durchgeführt. Bei Abkühlung unterhalb T_g erstarrt das Poly-

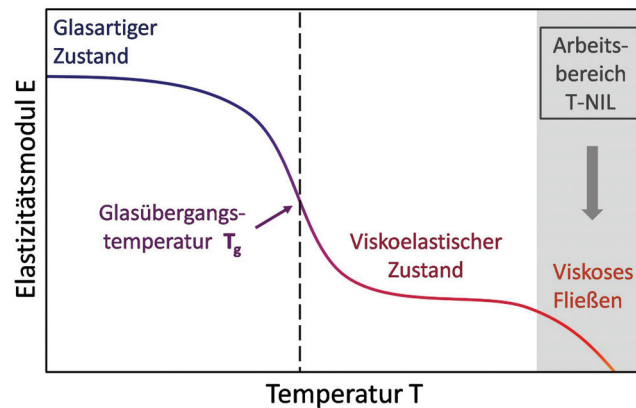


Abbildung 2.19:
Typischer Verlauf des E-Moduls in Abhängigkeit der Temperatur bei thermoplastischen Polymeren

mer. Das Aufschmelzen der Thermoplaste erfolgt zumeist ohne Abbaureaktionen und ist reversibel. Zu den Thermoplasten gehören z.B. Polystyrol (PS), Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyvinylchlorid (PVC), Polycarbonat (PC) und Polymethylmethacrylat (PMMA).

Duroplaste sind engmaschig vernetzte Polymere (Abbildung 2.18b), die nicht unzersetzt aufgeschmolzen werden können. Oberhalb der Zersetzungstemperatur finden Abbaureaktion statt. Die Verarbeitung erfolgt meist in Form der unvernetzten Vorstufen (Prepolymere). Nach dem Aushärten lässt sich ihre Form nicht mehr ändern, der Prozess ist irreversibel. Beispiele für Duroplasten sind vernetzte Epoxidharze und vernetzte Polyurethane.

Elastomere (oder Kautschuke) sind ebenfalls Polymernetzwerke, haben aber im Vergleich zu Duroplasten eine große Netzbogenlänge (Abbildung 2.18c). Die Vernetzungspunkte haben einen größeren Abstand zueinander. Durch die Vernetzung sind Elastomere ebenfalls nicht schmelzbar, sondern zersetzen sich ab einer bestimmten Temperatur. Des Weiteren quellen sie in Gegenwart geeigneter Lösungsmittel, da die Lösungsmittelmoleküle klein genug sind, um in die Maschen des Polymernetzwerkes eindringen zu können. Elastomere zeigen elastisches Verhalten. Werden sie einer Kraft ausgesetzt (Dehnung oder Stauchung) verformen sie sich und kehren nach Beendigung der Krafteinwirkung wieder in die Ausgangsform zurück. Im linear elastischen Bereich ist die Verformung $\Delta l/l$ gemäß dem Hookschen Gesetz proportional zur Kraft F , die zur Dehnung bzw. Stauchung eingesetzt wird:

$$F = E \left(\frac{\Delta l}{l} \right) \quad (2.3)$$

mit dem Elastizitätsmodul E (auch *E-Modul* oder *Youngscher Modul*) als Proportionalitätsfaktor.

Beispiele für Elastomere sind Butadienkautschuk (BR), Ethylen-Propylen-Dien-

Kautschuk (EPDM) und Silikonkautschuk.

2.6 Kolloide

Als kolloide Dispersion wird ein Zwei-Phasen-System bezeichnet, in dem eine Phase (Kolloide) in einer zweiten Phase (Dispersionsmedium) fein verteilt ist.⁸ Verschiedene Kombinationen von Kolloiden und Dispersionsmedien, auftretend in gasförmiger, flüssiger oder fester Phase, und entsprechende Beispiele sind in Tabelle 2.1 aufgeführt. Des Weiteren sind Assoziationskolloide zu erwähnen, bei denen Moleküle in Lösung zu größeren Einheiten assoziieren. Ein Beispiel dafür sind grenzflächenaktive Substanzen, die sich zu Micellen zusammenlagern. Im Gegensatz zu den meisten Zwei-Phasen-Kolloiden sind Assoziationskolloide thermodynamisch stabil.

Tabelle 2.1: Verschiedene Arten von kolloidalen Dispersionen (Beispiele kursiv)

Kolloid	Dispersionsmedium		
	Gas	Flüssigkeit	Feststoff
Gas	–	Schaum	Fester Schaum
		- <i>Seifenschaum</i> - <i>Bierschaum</i>	- <i>Isolierschäum</i> - <i>Polystyrenschäum</i>
Flüssigkeit	Aerosol - <i>Dampf</i> - <i>Nebel</i>	Emulsion	Feste Emulsion
		- <i>Milch</i> - <i>Majonäse</i>	- <i>Butter</i>
Feststoff	Aerosol - <i>Zigarettenrauch</i> - <i>Brandrauch</i>	Suspension	Feste Suspension
		- <i>Tinte</i> - <i>Nanopartikel-Dispersion</i>	- <i>gefärbtes Glas</i>

Die Kolloide können in Formen von Kugeln, Würfeln, Plättchen, Stäbchen, usw. vorliegen, bei denen die Ausdehnung in mindestens einer Richtung im Bereich von typischerweise 1 nm bis 10 μm liegt. Alle realen kolloidalen Systeme sind polydispers, d.h. die Größe der Kolloide variiert. Im Falle von geringer Größenvarianz lassen sich Kolloide als annähernd monodispers betrachten.

Durch die feine Verteilung der Kolloide im Dispersionsmedium spielen die Grenzflächen zwischen den verschiedenen Phasen eine entscheidende Rolle für physikalische

⁸Übersicht über Kolloid- und Grenzflächenchemie geben [99, 100, 101]

und chemische Eigenschaften. So wird der Strahlengang eines gebündelten Lichtstrahls in einem kolloidalen System (z.B. Nebel, Rauch, Nanopartikel-Dispersion) sichtbar, da das Licht an Partikeln mit Abmessungen ähnlich der Lichtwellenlänge gestreut wird (Tyndall-Effekt) [102, 103, 104]. Auch rheologische Eigenschaften können sich bei Bildung von Kolloiden drastisch ändern [105].

Kolloide Dispersionen entstehen durch feine Verteilung einer Phase in einer anderen (Top-down) oder durch Zusammenlagerung molekularer oder atomarer Bestandteile in einem Dispersionsmedium (Bottom-up). Letzteres geschieht durch Keimbildung und anschließendes Wachstum. Keimbildung und Wachstum gehen einher mit einer Abnahme der freien Energie im System, so dass diese Prozesse spontan ablaufen können. Ein bekanntes Beispiel sind Gold-Nanopartikel, die aus Tetrachlorogoldsäure HAuCl_4 und einem Reduktionsmittel hergestellt werden können (Abbildung 2.20) [106, 107]. Als Reduktionsmittel kann beispielsweise Natriumcitrat verwendet werden (Abbildung 2.20 a). Zunächst entsteht eine übersättigte Lösung von reduzierten Goldatomen. Im Prozess der Keimbildung lagern sich reduzierte Goldatome zu Clustern zusammen. Anschließend wachsen die Goldkeime, indem sich weitere Goldatome anlagern. Da größere Kolloide auf Kosten von kleineren wachsen (*Ostwald-Reifung*), entsteht eine monodisperse Suspension [108]. Die Größe der Nanopartikel lässt sich durch das Verhältnis der Edukte variieren. Citrat-Ionen können bei der Herstellung von Goldkolloiden nicht nur als Reduktionsmittel sondern auch als Liganden wirken (Abbildung 2.20 b).

Im Allgemeinen lässt sich der Prozess aus Keimbildung und Wachstum besser kontrollieren als der Prozess der Verteilung, z.B. in Hinblick auf die Partikelgröße. Damit die Kolloide sich nicht zusammenlagern (Koagulation, Koaleszenz), müssen sie stabilisiert werden. Stabilisierung von Tropfen oder Blasen in Flüssigkeit kann beispielsweise durch grenzflächenaktive Moleküle stattfinden. Stabilisierung von Partikeln in Lösung kann z.B. sterisch oder durch Oberflächenladungen realisiert werden. Die elektrostatische Stabilisierung von Nanopartikeln ist in Abbildung 2.21 schematisch dargestellt. Bei sehr geringem Abstand r dominieren anziehende Van-der-Waals-Kräfte, die eine kurze Reichweite besitzen. Die potentielle Energie E_{pot} des Systems ist niedrig. Mit wachsendem Abstand steigt die Energie auf einen maximalen Wert, die Partikel stoßen sich elektrostatisch ab. Während Keimbildung und Wachstum überwiegen die abstoßenden Kräfte der stabilisierenden Hülle ab einem Punkt die anziehenden Van-der-Waals-Kräfte der Kolloide, die somit kinetische Stabilität erlangen und nicht mehr weiter wachsen.

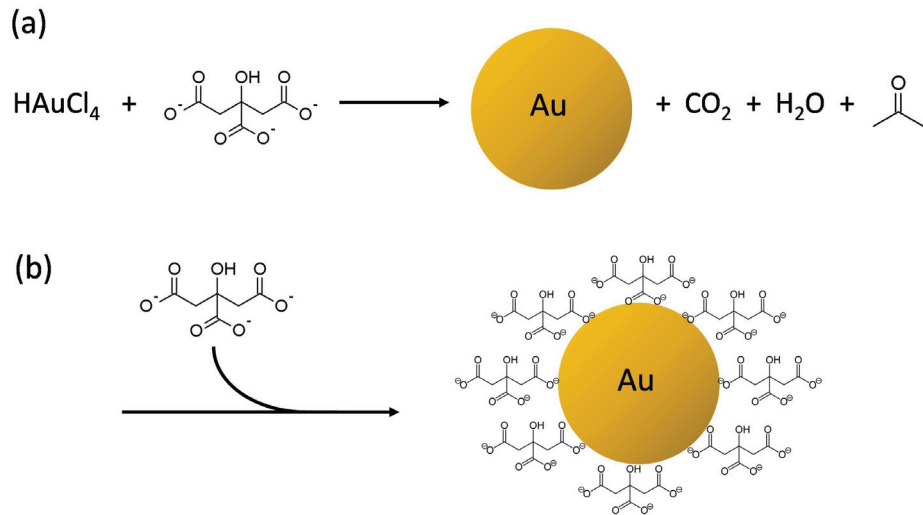
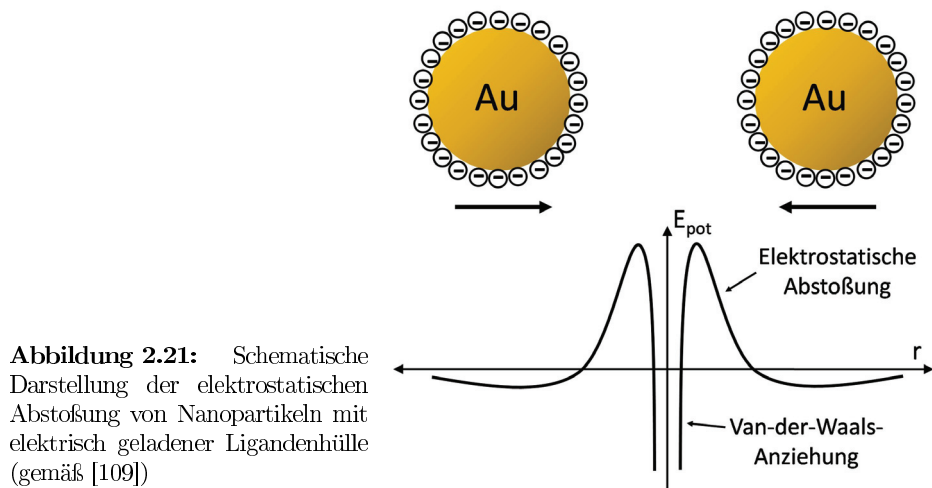


Abbildung 2.20: Schematische Darstellung der Herstellung von Gold-Nanopartikeln aus Tetrachlorogoldsäure und Citrat; das Citrat fungiert dabei (a) als Reduktionsmittel und (b) als stabilisierender Ligand



Elektrisch geladene Phasengrenzen

Grenzt eine Phase mit elektrischen Oberflächenladungen an einen Elektrolyten, so bildet sich an der Phasengrenze eine elektrische Doppelschicht. Dabei steht den Oberflächenladungen eine entgegengesetzt geladene Elektrolytschicht (Gegenionen) gegenüber. Dieses Verhalten lässt sich durch verschiedene Modelle beschreiben (Abbildung 2.22). Nach dem Helmholtz-Modell bildet sich eine starre Doppelschicht aus, die analog zu einem Plattenkondensator zu betrachten ist. Das elektrische Potential Ψ nimmt im Elektrolyten linear mit dem Abstand zur Phasengrenze ab. Im Gouy-Chapman-Modell wird auf fluider Seite eine diffuse Schicht angenommen, deren Potential Ψ mit dem Abstand x zur Phasengrenze exponentiell abnimmt:

$$\Psi = \Psi_s^{-\kappa x} \quad (2.4)$$

Der Parameter κ beschreibt den reziproken Abstand, bei dem das Potential auf das $1/e$ -fache des Potentials an der Phasengrenze (Ψ_s) abgefallen ist. $1/\kappa$ wird als Debye-Länge bezeichnet. Die Debye-Länge ist ein Maß für die Dicke der diffusen Schicht an der Phasengrenze. Nach der Debye-Hückel-Theorie gilt:

$$\kappa = \sqrt{\frac{e^2 N_A \sum z_i^2 c_i}{\epsilon_r \epsilon_0 k T}} \quad (2.5)$$

mit c_i = Konzentration der Ionensorte i , z_i = Ladungszahlen der Ionensorte i , e = Elementarladung, N_A = Avogadro-Konstante, ϵ_r = Dielektrizitätskonstante, ϵ_0 = Permittivität im Vakuum, k = Boltzmannkonstante, T = absolute Temperatur.

Das Stern-Modell stellt eine Kombination aus Helmholtz- und Gouy-Chapman-Modell dar. Die Gegenionen bilden sowohl eine starre Doppelschicht als auch eine diffuse Schicht. Demnach beinhaltet der Verlauf von Ψ zunächst einen linearen Anteil und des Weiteren einen exponentiellen Anteil.

Bei einem elektrisch geladenen Teilchen in einer Elektrolytlösung bildet sich ebenfalls eine Doppelschicht an der Phasengrenze (Abbildung 2.23). Diese Schicht trägt dazu bei, dass sich das Teilchen mit dem Durchmesser \varnothing in der Lösung verhält wie eines mit einem größeren Durchmesser. Dieses Verhalten wird durch den hydrodynamischen Radius oder den effektiven Durchmesser \varnothing_{eff} des Partikels beschrieben. Als Maß für die Ausdehnung der Doppelschicht kann die Debye-Länge $1/\kappa$ herangezogen werden. Der effektive Partikeldurchmesser ergibt sich zu:

$$\varnothing_{eff} = \varnothing + 2\kappa^{-1} \quad (2.6)$$

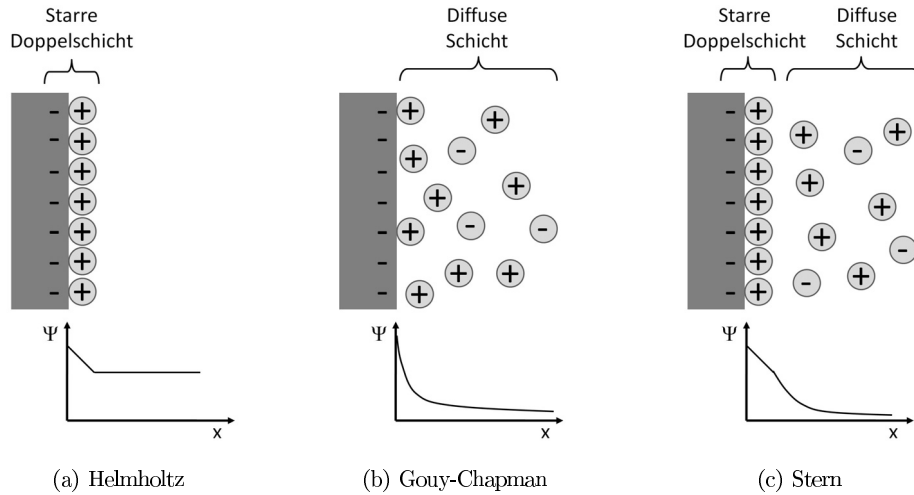


Abbildung 2.22: Modelle nach Helmholtz, Guoy-Chapman und Stern zum Verhalten von Elektrolyt-Ionen in Gegenwart geladener Oberflächen

Die Debye-Länge ist u. a. von der Ionenstärke $I = 1/2 \sum z_i^2 c_i$ der Lösung abhängig (siehe Gleichung 2.5). Mit sinkender Ionenstärke der Elektrolytlösung wächst die Debye-Länge und damit auch der effektive Durchmesser des Partikels.

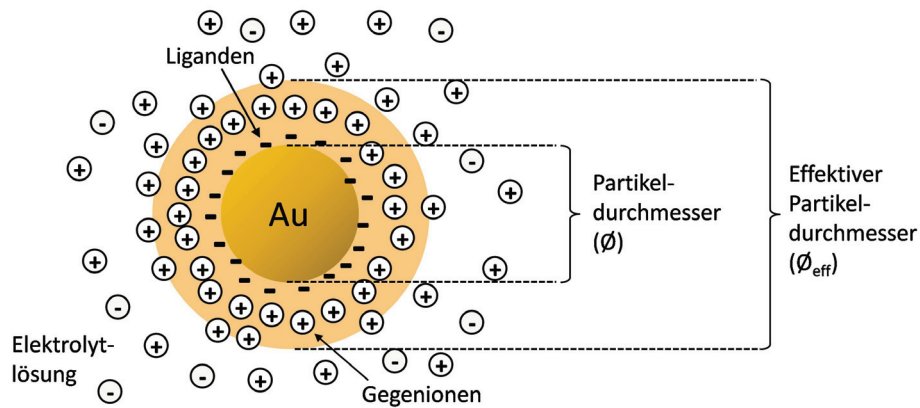


Abbildung 2.23: Schematische Darstellung eines Gold-Nanopartikels mit negativ geladener Ligandenhülle in Elektrolytlösung

Kapitel 3

Geräte und Materialien

Geräte

- Für die Nanoimprint Lithographie wurde das Gerät NX-2000 von Nanonex Corp. benutzt. Die NX-2000 arbeitet nach dem Luftkissenprinzip. Substrat und Stempel werden zwischen zwei Folien gelegt, die mit Luftdruck zusammengepresst werden.

Der Präge-Prozess besteht aus folgenden Schritten:

1. *Pump*: Zwischen den Folien wird ein Vakuum angelegt. Dadurch wird die Luft zwischen Substrat und Stempel entfernt, damit später keine störenden Gasblasen entstehen.

Wählbare Parameter: Zeit

2. *Pre imprint*: Zunächst erfolgt ein kurzes Prägen (einige Sekunden) mit moderaten Parametern. Druck, und im Falle von T-NIL auch Temperatur, werden erhöht.

Wählbare Parameter: Temperatur, Druck

3. *Main imprint*: Während des Haupt-Imprints findet der Prägeprozess statt, bei dem der Lack verformt und in die Kavitäten des Molds gedrückt wird. Dies passiert bei erhöhtem Druck und im Falle von T-NIL zusätzlich bei erhöhter Temperatur.

Wählbare Parameter: Temperatur, Druck

4. *Process time*: Durch den Parameter der Prozesszeit wird die Dauer des Haupt-Imprints definiert.

Wählbare Parameter: Zeit

5. *UV*: Hierbei wird im Falle von UV-NIL die Dauer der UV-Belichtung eingestellt. Temperatur und Druck bleiben wie beim Haupt-Imprint. Die Dauer

der UV-Belichtung richtet sich nach dem verwendeten UV-Lack und sollte so gewählt sein, dass der Lack vollständig gehärtet wird.

Wählbare Parameter: Zeit

6. *Vent*: Die Kammer wird bis zu einer bestimmten Temperatur abgekühlt. Bei Erreichen dieser Temperatur wird die Kammer entlüftet. Das bedeutet, dass erst nach dem Abkühlen der Druck auf Substrat und Stempel wieder auf Atmosphärendruck sinkt. Dieses Prinzip ist besonders für die T-NIL wichtig, da das thermoplastische Material durch Abkühlung bei anhaltendem Druck in der neuen Form erstarrt. Erst nach Erstarrung kann der Druck abgesenkt werden, ohne dass ungewollte Deformation stattfindet.

Wählbare Parameter: Temperatur

Bei T-NIL wurde keine UV-Belichtung veranlasst. Bei *UV* wurde in diesem Fall 0 angegeben. UV-NIL wurde stets bei Raumtemperatur durchgeführt.

- Reaktives Ionenätzen (RIE) wurde mit einer Anlage von Oxford Instruments durchgeführt. Tetrafluormethan CF_4 und Sauerstoff O_2 wurden als Ätzgase eingesetzt. Die Parameter verschiedener Ätzprozesse sind im Anhang zu finden (Seite 155).
- Reaktives Ionenstrahlätzen (RIE) wurde mit einer Ionfab300plus von Oxford Instruments durchgeführt. O_2 , CF_4 und Argon wurden als Ätzgase eingesetzt.
- Elektronenstrahlolithographie wurde mit einer Leica EBPG 5HR durchgeführt. HSQ FOx-12 von DowCorning und PMMA 200 K (ARP 641.04) von Allresist wurden als EBL-Lacke verwendet.
- Oxidation von Silicium-Wafern wurde in einem Tempress Oxidationsofen durchgeführt.
- Metalle wurden aufgedampft mit Hilfe einer Pfeiffer PLS 500 Aufdampfanlage.
- Ein Dektak 3030 von Sloan/Veeco wurde als Oberflächen-Profilmessgerät eingesetzt.

- Für lichtmikroskopische Untersuchungen wurde ein AxioImager Z1 von Zeiss verwendet. Bilder wurden mit einer AxioCam MRm (Zeiss) aufgenommen. Fluoreszenz-Messungen wurden bei Färbung mit FITC oder MAP2 mit einem FITC-Filter (Anregung 490 nm, Emission 525 nm) und bei Färbung mit GFAP mit einem Rhodamin-Filter (Anregung 540 nm, Emission 580 nm) durchgeführt.
- AFM-Messungen wurden mit einem Nanoscope IV Multimode (Veeco Instruments, USA) im Tapping-Modus durchgeführt. Zur Abbildung wurden hauptsächlich Silicium-Cantilever (Veeco Instruments, USA, Modell RTESPW, Phosphor (n)-dotiert, 1 - 10 Ω cm, f_0 : 232 - 294 kHz) verwendet. Falls erforderlich, wurden SuperSharpShort-Spitzen (nanotools GmbH, München) mit einem Spitzenradius < 5 nm und $f_0 = 320$ kHz benutzt. Messung, Bildanalyse und Bildbearbeitung erfolgte mit Hilfe der Software Nanoscope 5.30 bzw. 6.12.
- REM-Aufnahmen wurden mit einem Gemini 1550 (Leo/Zeiss, Deutschland) durchgeführt. Hauptsächlich wurde mit einem Inlens-Detektor gearbeitet. Es wurden variierende Beschleunigungsspannungen benutzt, abhängig von der Art der Probe. Schlechtleitende Proben, z.B. Polymerschichten auf Silicium, wurden im Allgemeinen bei niedrigen Beschleunigungsspannungen (5 – 10 kV) gemessen; leitende Proben, z.B. Metalle, bei 15 – 20 kV. Nichtleitende Proben, z.B. reines Siliciumdioxid, wurden gegebenenfalls mit einer dünnen Metallschicht beschichtet. Gold (~ 20 nm) oder Platin (~ 5 nm) wurden mit einem SCD004 Sputter Coater von Oerlikon Balzers (Liechtenstein) aufgebracht. Iridium (~ 2 nm) wurde mit einem Emitech K 575 X auf die Oberfläche gebracht.
- Ein EP³ Ellipsometer von Nanofilm, ausgestattet mit einem frequenzverdoppelten Nd:YAG Laser ($\lambda = 532$ nm), wurde zur Schichtdickenanalyse verwendet. Üblicherweise wurde mit einem Einfallswinkel von 70° gearbeitet.
- Zur Kontaktwinkelbestimmung wurde ein DataPhysics OCA Gerät benutzt. Es wurde die Methode des ruhenden Tropfens verwendet. Ausschließlich MilliQ-Wasser wurde als Analyseflüssigkeit verwendet. Ein Wassertropfen mit einem definierten Volumen von 5 μ L wurde auf der Oberfläche abgesetzt. Das Bild des Tropfens wurde 5 bis 10 s nach dem Absetzen mit Hilfe der DataPhysics SCA 202 Software analysiert. Falls der Wassertropfen auf der Oberfläche spreitete und eine Berechnung des Kontaktwinkels nicht möglich war, wurde der Kontaktwinkel zu $< 10^\circ$ definiert.

Substrate

Als Substrate wurden n-dotierte Silicium-Wafer ($\langle 100 \rangle$, $1\text{-}10\,\Omega\text{cm}$) verwendet. Auf der Waferoberfläche wurde gegebenenfalls durch Nass- oder Trockenoxidation eine SiO_2 -Schicht erzeugt.

Polymerstempelmaterien

- PDMS Sylgard 184: Polydimethylsiloxan von Dow Corning, USA

Das verwendete PDMS ist ein Zweikomponentensystem, bei dem Basiskomponente und Vernetzer kurz vor der Verwendung zusammengemischt werden. Das Gießen der Stempel im Einzelnen ist im Protokoll B.3 im Anhang nachzulesen.

- Surlyn 1702: Ethylen/Metacrylsäure-Copolymer von DuPont, USA

Surlyn-Folien mit einer Dicke von $25\,\mu\text{m}$ wurden verwendet. Surlyn-Stempel wurden abgeformt mittels Heißprägen (siehe Protokoll B.4 im Anhang)

- Fluon ETFE: Ethylentetrafluorethylen von Asahi Glass Company, Japan

$100\,\mu\text{m}$ dicke Fluon-Folien wurden als Stempelmaterial verwendet. Die Stempelabformung erfolgte mittels Heißprägen (siehe Protokoll B.4 im Anhang)

- PFPE: Bifunktionales Urethanmethacrylat Perfluorpolyether (Fluorolink MD 700, Solvay Solexis, Belgien) wurde gelöst in Aceton, gemischt mit Benzoinmethylether (BME) als Photoinitiator (PI) und gegebenenfalls versetzt mit Pentaerythritoltriacetat (PETA) als Crosslinker (CL).

PFPE-Stempel wurden im Rahmen einer Kooperation vom Deutschen Wollforschungsinstitut (DWI e.V.), Aachen hergestellt.

Lithographie-Lacke und Entwickler

- T-NIL-Lacke:

mr-I7030 E, micro resist technology GmbH

mr-I8030 E, micro resist technology GmbH

- Basislacke für UV-NIL:

NXR-3020, Nanonex Corp.

TI Prime, micro resist technology GmbH

- UV-NIL-Lacke:
NXR-2010 UV-Lack, Nanonex Corp.
mrUV-cur06 UV-Lack, micro resist technology GmbH
- EBL-Lacke:
Hydrogensilsesquioxan (HSQ), FOx12, Dow Corning
PMMA 50 K, ARP 639.04, Allresist GmbH
PMMA 200 K, ARP 641.04, Allresist GmbH
- EBL-Entwickler:
Entwickler für PMMA, AR 600-55, Allresist
Entwickler für HSQ, Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) MF-CD-26, micro resist technology GmbH

Weitere Chemikalien

- Organische Lösungsmittel:
Aceton und 2-Propanol, semiconductor grade, KMF oder Sigma Aldrich
Ethanol absolut
- Organosilane:
1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltrichlorosilan (FOTCS), 97%, ABCR
3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES), 99%, Aldrich
- Kolloid-Lösungen:
Gold-Kolloid-Lösung, citratstabilisiert, mittlerer Partikel-Durchmesser 20 nm, 0.01 % HAuCl₄, Sigma Aldrich
- Thiole:
Amino-hexaethylenglykol-Undekanthiol (HS-(CH₂)₁₁-(O-CH₂-CH₂)₆-NH₂), Pro-Chimia Surfaces
- Antikörper:
Monoklonale Anti-MAP2 (2a + 2b) produziert in der Maus von Sigma-Aldrich
Anti-GFAP (Glial Fibrillary Acidic Protein) produziert im Kaninchen, Sigma-Aldrich

- Ätzlösungen:

Chromätze (Ammoniumcernitrat : Perchlorsäure : H_2O = 10.9% : 4.25% : 84.85%), Microchemicals

- Wasser:

Gereinigt mit einem Millipore Milli-Q-System, spezifischer Widerstand $18.2 \text{ M}\Omega$

- Gase:

Argon (Ar) oder Stickstoff (N_2) zum Trocknen von Proben (durch eine Teflonpistole)

Sauerstoff (O_2) und Tetrafluormethan (CF_4) zum Reaktiven Ionenätzen

Kapitel 4

Experimente, Ergebnisse und Diskussion

Ziel dieser Arbeit war es, Silicioberflächen für die *Bioelektronik* zu strukturieren. Dabei war es wichtig, dass Strukturen kleiner 100 nm erzeugt werden konnten. Eine hohe Auflösung ist unerlässlich zur Untersuchung von (im Extremfall einzelnen) Biomolekülen, wie es Gegenstand der *Molekularen Bioelektronik* ist. Auch für die *zelluläre Bioelektronik* ist die Möglichkeit der Nanostrukturierung von Oberflächen attraktiv. Die Kontrolle über laterale Strukturierung von Substratoberflächen ermöglicht kontrolliert gerichtetes Zellwachstum, Induzierung von Zellpolarität und systematische Untersuchung der Zelladhäsion. Die Ausdehnung einer typischen Nervenzelle (*Neuron*) bewegt sich zwar im Bereich von einigen Mikrometern, Prozesse zur Oberflächenadhäsion spielen sich aber auch im Sub- μm -Bereich ab. Gerade um solche Prozesse auf molekularer Ebene zu untersuchen, wird eine hochaufgelöste Oberflächenstrukturierung benötigt. Bei der Arbeit mit Zellen ist außerdem eine großflächige Strukturierung notwendig, um ausgedehnte Netzwerke erzeugen zu können. In allen Fällen sollte die Strukturierung nicht auf regelmäßige Muster beschränkt sein, sondern je nach Anwendung anpassungsfähig sein. Zusammengefasst wurden folgende Anforderungen an die Strukturierungsmethode gestellt:

- Auflösung im sub-100 nm-Bereich
- Zeit- und kosteneffiziente Strukturierung, auch von Arealen im Quadratzentimeter-Bereich
- Erstellung von benutzerdefinierten Mustern

Anhand der obengenannten Anforderungen wurde die Nanoimprint Lithographie als Strukturierungsmethode ausgewählt. Wie in Abschnitt 2.1 ausgeführt, lassen sich mit-

tels NIL kleinste laterale Strukturen in der Größenordnung weniger Nanometer herstellen. Durch die parallele Arbeitsweise können auch ausgedehnte Nanostrukturen, die auf einem Mold vorhanden sind, zeit- und kostensparend in einen Lack repliziert werden. Bei der Herstellung des Molds können nahezu beliebige benutzerdefinierte Strukturen erzeugt werden, wenn hierzu eine entsprechende lithographische Methode zum Einsatz kommt.

Eine weitere Anforderung bei der Arbeit mit Biomolekülen und Zellen ist die Biokompatibilität der Strukturierungsprozesse und der eingesetzten Materialien. Bereits das Austrocknen kann zur Denaturierung und Funktionsverlust von Proteinen führen. Auch sollten Biomaterialien nicht in Kontakt mit organischen Lösungsmitteln kommen oder Vakuumbedingungen ausgesetzt werden. Hohe Temperaturen und hochenergetische Strahlung, wie UV- oder Elektronenstrahlung, sind ebenfalls zu vermeiden. Unter Berücksichtigung dieser Vorgaben war ein zentraler Punkt dieser Arbeit die Herstellung chemisch strukturierter Oberflächen mit Hilfe der Nanoimprint Lithographie. Diese Oberflächen sollten zum Einsatz kommen, um *in situ* als Schablonen (*Template*) für die strukturierte Adhäsion von Biomaterialien zu dienen.

Um geeignete, strukturierte Oberflächen für die Bioelektronik herzustellen, musste zunächst der Strukturierungsprozess etabliert und angepasst werden. Dafür wurden zunächst Stempel aus verschiedenen Materialien für die Nanoimprint Lithographie hergestellt. Sowohl harte Stempel aus Quarz und Silicium, als auch weiche Polymerstempel wurden erzeugt und charakterisiert. Mit den verschiedenen zur Verfügung stehenden Stempeln wurde thermische und UV-basierte Nanoimprint Lithographie durchgeführt. Einige technologische Aspekte, wie Lackfluss, Restschicht, Stempeldeformation und Ätzverhalten der Lacke wurden näher untersucht und für die geplanten Anwendungen optimiert. Die angepassten Prozesse konnten dann zur gezielten Oberflächenmodifizierung verwendet werden. Die strukturiert modifizierten Oberflächen wurden schließlich zur kontrollierten Immobilisierung von Biomolekülen, Nanopartikeln und Neuronen benutzt.

4.1 Stempelherstellung

Der Stempel (oder Mold) dient als strukturierendes Element in der Nanoimprint Lithographie. Das Auflösungsvermögen des NIL-Prozesses ist in erster Linie durch die Strukturierung des Molds limitiert und weniger durch den Imprint selbst. Es lohnt sich deshalb, Aufwand in die Entwicklung feinstrukturierter Stempel zu investieren.

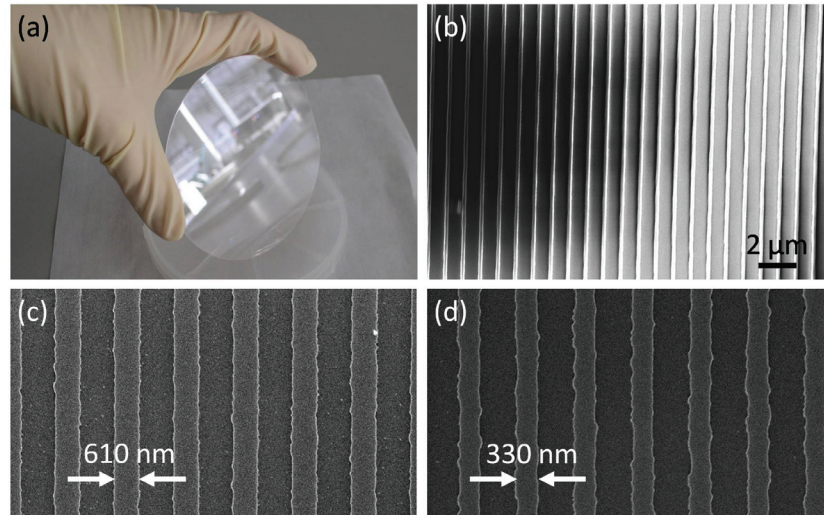


Abbildung 4.1: (a) Foto eines Quarzmolds mit einem Durchmesser von 10 cm
 (b) REM-Aufnahme eines strukturierten Quarzmolds
 (c),(d) REM-Aufnahmen von Abformungen eines Quarzmolds in NIL-Lack

Im Folgenden wird die Fertigung und Optimierung der Stempelherstellung, die im Rahmen dieser Arbeit stattfand, beschrieben.

Zunächst wird auf die Fabrikation von Quarzstempeln eingegangen. Diese werden wegen ihrer Transparenz üblicherweise für die UV-NIL eingesetzt. Um die Strukturauflösung zu verbessern wurde außerdem mit HSQ auf Silicium gearbeitet. Die in HSQ erzeugten Nanostrukturen konnten wiederum in Polymerstempel übertragen werden, die ebenfalls Anwendung in der NIL finden. Dafür wurden verschiedene Polymermaterialien, teilweise neuartig für diese Anwendung, benutzt und untersucht. Mit Quarz, Silicium und verschiedenen Polymeren stand eine Auswahl von Stempelmaterialeien zur Verfügung, die für verschiedene NIL-Prozesse zum Einsatz kommen konnte.

4.1.1 Quarzstempel

Für die UV-NIL wird oft Quarz (Siliciumdioxid) als Material zur Moldherstellung benutzt [8, 24, 25, 26]. Es ist transparent im ultravioletten Bereich und besitzt ähnliche mechanische Eigenschaften wie Silicium. Der Elastizitätsmodul beträgt etwa 100 GPa [110]. Damit besitzen Quarzstempel stabile Strukturen, die nicht zum Kollabieren, Umfallen oder Zusammensacken tendieren. Allerdings sind sie spröde und können bei mechanischer Beanspruchung beschädigt werden.

Die Herstellung von strukturierten Quarzstempeln ist mit Elektronenstrahlolithogra-

phie möglich und erfolgte analog zur Arbeit von Meier [111] (siehe Protokoll B.1 im Anhang). Zunächst wurde eine Chromschicht von 20 nm Dicke aufgedampft. Diese diente als leitende Schicht, um Aufladungen während des Lithographie-Prozesses durch die auftreffenden Elektronen zu vermeiden. Anschließend wurde PMMA (200 K) aufgeschleudert und ausgeheizt. Bei der nachfolgenden Elektronenstrahlolithographie wurden Dosen von $450 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ für Strukturen $\leq 500 \text{ nm}$ und von $250 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ für Strukturen $> 500 \text{ nm}$ verwendet. Die dem Elektronenstrahl ausgesetzten Bereiche des Lacks wurden im anschließenden Entwicklungsschritt entfernt. Die Strukturen wurden mittels RIBE zunächst in die Chromschicht (Sputtern mit Argon) und anschließend in die Quarzoberfläche (Ätzen mit CF_4) übertragen. Zuletzt wurde die verbleibende Chromschicht mit Chromätze entfernt. Ein mit dem Positivlack PMMA gefertigter Quarzmold weist entsprechend dem Design definierte Kavitäten auf. Die geschriebenen Bereiche im Lack resultieren in vertieft liegende Bereiche. Das Oberflächenprofil eines solchen Stempels wurde mit einem Dektak 3030 vermessen. Die Tiefe der Strukturen betrug etwa 150 nm.

Ein Quarzstempel mit einem Durchmesser von 10 cm ist in Abbildung 4.1 zu sehen. Ebenso wie bei der Strukturierung mit EBL, sind auch bei der Charakterisierung mit Elektronenmikroskopie die nichtleitenden Eigenschaften des Quarzes von Nachteil. Mittels REM kann die Oberfläche des SiO_2 -Stempels nur schwer abgebildet werden, da die auftreffenden Elektronen im dielektrischen Material schlecht abgeleitet werden. Dadurch kommt es zu verzerrenden Aufladungen wie in Abbildung 4.1 b zu sehen ist. Die Strukturen ließen sich besser auf Stempelabdrücken in einem NIL-Lack, der auf ein Silicium-Substrat aufgebracht wurde, untersuchen (Abbildung 4.1 c und d). Die eintreffenden Elektronen dringen durch den Polymerlack in das Silicium ein und werden dort abgeleitet. Linien mit Breiten bis zu 330 nm wurden erzeugt. Es fiel auf, dass die Ränder eine hohe Rauigkeit aufwiesen. Als Maß für die Kantenrauigkeit kann der 3σ -Wert verwendet werden, wobei σ definiert ist durch:

$$\sigma = \left(\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N - 1} \right)^{1/2} \quad (4.1)$$

mit der Abweichung der Werte X_i von einer mittleren Linie \bar{X} bei N Messpunkten. Für die hergestellten Quarzstempel lag die so bestimmte Kantenrauigkeit bei etwa 50 nm (3σ). Bei Ausdehnung dieser Methode in den sub-100 nm-Bereich, können solche Kantenrauigkeiten kritisch für die Strukturintegrität werden. Die Herstellung von Quarzmolds mit kleineren Strukturgrößen ist möglich, erfordert aber intensive Prozessoptimierung [7, 112, 113], die hier nicht betrieben wurde. Die hergestellten Quarzmolds konnten somit nicht zur Herstellung von hochaufgelösten Nanostruktu-

ren verwendet werden. Für Untersuchungen des Lackflusses in großen Kavitäten und des Einflusses großer Kavitäten auf die Restschicht waren diese Molds gut geeignet. Diese Versuche sind in Abschnitt 4.2.2 beschrieben.

4.1.2 Silicium/HSQ-Stempel

Um kleinstmögliche, benutzerdefinierte Strukturen auf Siliciummolds herzustellen, wurde mit Elektronenstrahlolithographie und Hydrogensilsesquioxan (HSQ) gearbeitet. HSQ ist als hochauflösender EBL-Lack bekannt, mit dem Strukturen bis in den Bereich von 10 nm und darunter verlässlich erzeugt werden können [114, 55, 56]. Häufig ist die realisierbare Strukturbreite an die Strukturbhöhe gekoppelt. Dünne Lack-schichten im Bereich von etwa 20 bis 30 nm Dicke sind besonders geeignet, um laterale Strukturgrößen im sub-10 nm-Bereich zu ermöglichen [56]. HSQ besitzt den Vorteil ein Silicium-basiertes Material zu sein. Die HSQ-Bausteine vernetzen durch die Einwirkung des Elektronenstrahls zu einer stabilen SiO_2 -ähnlichen Struktur [54]. Dieses Verhalten birgt die Möglichkeit, die geschriebenen und entwickelten HSQ-Bereiche selbst als Stempeltopologie zu benutzen. Ein weiterer Ätzschritt, der zum Verlust hochauflöster Strukturen führen könnte, entfällt.

Um die Grenzen des Strukturierungssystems auszuloten, wurde ein Design mit kleinsten Strukturen von 1.25 nm nominaler Breite entwickelt. Das vollständige Design *Nanostrukturen* ist im Anhang in Abbildung C.2 dargestellt. Es bestand aus Feldern, jeweils mit einer Ausdehnung von $30\text{ }\mu\text{m} \times 30\text{ }\mu\text{m}$, die gleichmäßig mit Rechtecken oder Kreisen ausgefüllt waren (Abbildung 4.2). Es wurden Felder mit vereinzelter Rechtecken, dichten Rechtecken, vereinzelter Kreisen und dichten Kreisen konzipiert. Die genauen Parameter der Strukturen in den Feldern sind in den Tabellen C.1, C.2, C.3 und C.4 im Anhang aufgelistet.

Vereinzelte Rechtecke hatten Strukturbreiten d_x von 200 bis 1.25 nm mit Abständen a_x zwischen den Rechtecken, die das fünffache der Strukturbreite betrug. Dichte Rechtecke wurden mit ähnlichen Strukturbreiten entworfen, die Abstände waren gleich der Strukturbreite. Bei den Feldern vereinzelter Kreise beliefen sich die Kreis-durchmesser d auf 200 bis 1.25 nm, wiederum mit fünffachem Abstand a in x- und y-Richtung. Durchmesser und Abstand der dichten Kreise (Tabelle C.4) wurden mit Werten von 200 bis 10 nm festgelegt.

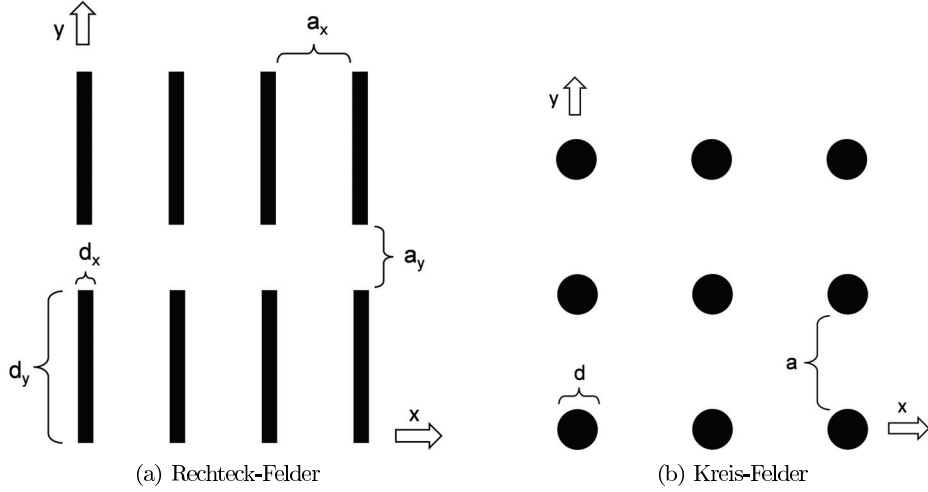


Abbildung 4.2: Design der Felder von (a) Rechtecken mit den veränderlichen Parametern Strukturbreite d_x , Strukturhöhe d_y , Abstand in x-Richtung a_x und Abstand in y-Richtung a_y und (b) Kreisen mit den veränderlichen Parametern Durchmesser d und Abstand a

Tabelle 4.1: EBL-Dosen, die zum Schreiben der HSQ-Strukturen benutzt wurden

Nr.	Dosis [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]	Nr.	Dosis [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]	Nr.	Dosis [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]
1	400	6	995	11	2477
2	480	7	1194	12	2972
3	576	8	1433	13	3566
4	691	9	1720	14	4280
5	829	10	2064	15	5136

Zur Herstellung der Stempel wurde HSQ auf unbehandelte Siliciumwafer aufgeschleudert (Protokoll B.2 im Anhang). Die Dicke der HSQ-Schicht betrug je nach Verdünnung etwa 30 oder 100 nm. Die Schichtdicke bestimmt die spätere Strukturhöhe. Die Muster wurden mit 15 verschiedenen Elektronenstrahldosen, angefangen bei $400 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, aufsteigend mit dem Faktor 1.2 geschrieben. Die einzelnen Dosen sind in Tabelle 4.1 nachzulesen. Ein konstanter Strahlstrom von 1 nA wurde verwendet. Die Entwicklung nach der EBL wurde durch Eintauchen in Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) durchgeführt. Gestoppt wurde die Entwicklung in Wasser. Anschließend wurde die Probe mit Sauerstoff-Plasma behandelt um das HSQ-Material zu härten [115]. Die HSQ-Bausteine wurden durch das Schreiben mit dem Elektronenstrahl und die Behandlung mit O_2 -Plasma zu Siliciumdioxid vernetzt [54, 116]. Beim späteren Abformen der Stempeltopologie in verschiedene Materialien konnte

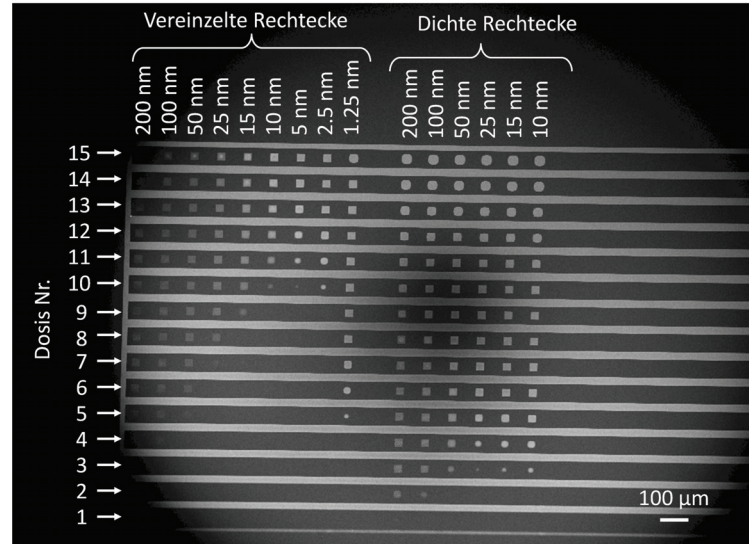


Abbildung 4.3: Felder von Rechtecken, mit Elektronenstrahlolithographie in 30 nm dickes HSQ geschrieben (abgebildet mit REM); die verwendete Elektronenstrahldosis nahm von unten nach oben zu

kein Abreißen der HSQ-Strukturen festgestellt werden. Die Strukturen waren auch nach mehrmaliger Replikation stabil und nicht signifikant beeinträchtigt.

Ein Überblick über das Ergebnis der 30 nm hohen Strukturen ist in Abbildung 4.3 zu sehen. Die verwendete Elektronenstrahldosis nimmt von unten nach oben zu. Für niedrige Dosen waren teilweise keine Felder zu erkennen (etwa fünf Zeilen von unten in Abbildung 4.3). Die Elektronenstrahlintensität reichte in diesen Fällen nicht aus, um den Lack zu belichten. Bei sehr hohen Dosen waren die Felder teilweise ausgedehnt und zu runden Gebilden verformt (drei Zeilen im Bereich oben rechts in Abbildung 4.3). Besonders bei den Feldern mit dichten Strukturen trat dieser Effekt auf. Diese Felder waren bei den entsprechenden Dosen deutlich überbelichtet.

Auch innerhalb der einzelnen Felder ließen sich Unterschiede in der Belichtung beobachten. Dies lag daran, dass die Elektronenstrahlolithographie ohne Proximity-Korrektur durchgeführt wurde. Da die Intensität des Elektronenstrahls nicht scharf begrenzt ist, sondern ein nach außen hin abklingendes Profil aufweist, kann es bei dichten Mustern zu Belichtung zwischen den Strukturen kommen [57, 58, 59] (Abschnitt 2.2.2, Abbildung 2.9). Dieser Effekt ist in Abbildung 4.4a zu sehen. Im Zentrum des quadratischen Feldes kam es zwischen den Strukturen zu hoher Elektronenstrahlintensität durch Überlagerung benachbarter Belichtung. Im Randbereich von etwa 5 μm des Feldes war die Hintergrundintensität geringer, die Strukturen waren

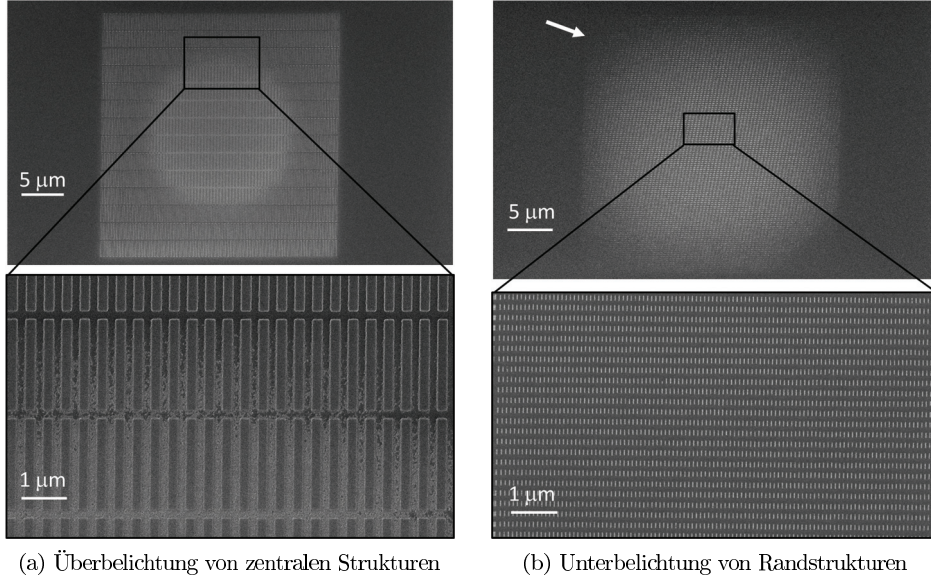


Abbildung 4.4: REM-Aufnahmen von Strukturfeldern, die mit Elektronenstrahlolithographie ohne Proximity-Korrektur in HSQ geschrieben wurden

sauber definiert. Analog konnte es zur Unterbelichtung im Randbereich kommen, während die Strukturen im Zentrum gut aufgelöst waren, wie in Abbildung 4.4 b dargestellt.

Die Ergebnisse der einzelnen Felder wurden näher untersucht. Die jeweils besten Ergebnisse für die unterschiedlichen nominalen Breiten der vereinzelt Rechtecke sind in Abbildung 4.5 mit Angabe der nominalen Strukturbreite d_x und der verwendeten Dosis dargestellt. Bei den vereinzelt Rechtecken konnten Strukturen mit nominaler Breite von 200 und 100 nm mit guter Präzision hergestellt werden. Auch 50 nm, 25 nm und 15 nm breite Rechtecke konnten verlässlich erzeugt werden, zeigten aber abgerundete Ecken. 10 nm breite Rechtecke waren zwar vorhanden, ihre Größe und Form war aber relativ unregelmäßig. Strukturen mit Breiten von 5, 2.5 und 1.25 nm konnten nicht aufgelöst werden. Bei den meisten vereinzelt Rechteck-Strukturen war eine Dosis zwischen 1400 und 1800 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ geeignet.

Die Kantenrauigkeiten (absolute und relative Werte) der Strukturen mit Breiten von 200 bis 10 nm sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Die 3σ -Werte befinden sich konstant im Bereich von 6 bis 7 nm für die Strukturen mit Breiten zwischen 200 und 25 nm. Offenbar ist die Kantenrauigkeit in diesem Bereich unabhängig von der Strukturbreite und nur durch die gewählten Parameter der Elektronenstrahlolithographie

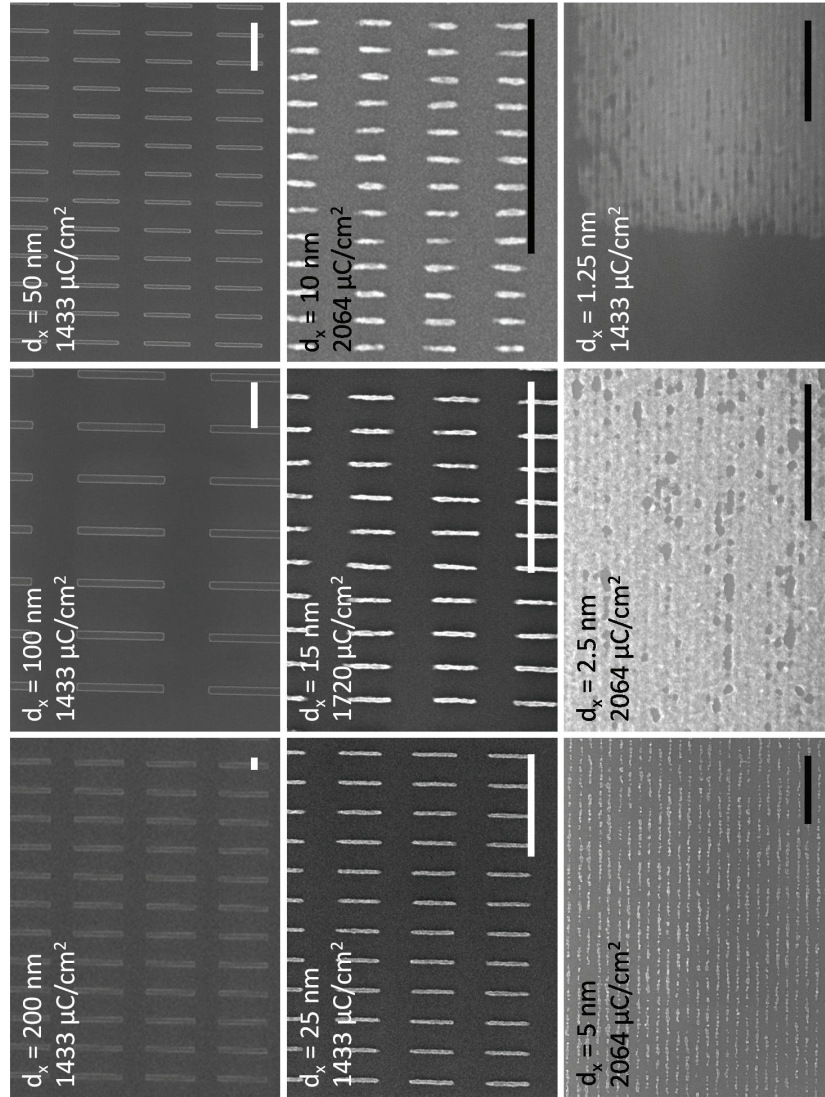


Abbildung 4.5: REM-Aufnahmen von 30 nm hohen HSQ-Strukturen: Vereinzelte Rechtecke verschiedener nominaler Breite d_x ; Maßstabsbalken entsprechen jeweils 500 nm

determiniert. Durch die konstanten 3σ -Werte erhöht sich die relative Kantenrauigkeit (Verhältnis aus absoluter Kantenrauigkeit zu absoluter Strukturbreite) mit kleiner werdender Strukturbreite. Für Strukturen < 25 nm konnten sinkende Werte der absoluten Kantenrauigkeit bei kleiner werdender Strukturbreite beobachtet werden. Bei 15 nm breiten Strukturen betrug die Kantenrauigkeit 4.9 nm, bei 10 nm breiten Strukturen lag 3σ bei 2.5 nm. Für die kleinsten Strukturen waren die Kantenrauigkeiten somit nicht nur durch die Parameter der Elektronenstrahlolithographie, sondern auch signifikant durch die Strukturbreite bestimmt.

Tabelle 4.2: Kantenrauigkeiten von HSQ-Rechteck-Strukturen verschiedener Breite

Strukturbreite d_x [nm]	200	100	50	25	15	10
Absolute Kantenrauigkeit (3σ) [nm]	6.3	6.0	6.9	6.0	4.9	2.5
Relative Kantenrauigkeit [%]	3.2	6.0	14	24	33	25

Im Vergleich zu den entsprechenden Strukturbreiten sind die Werte der Kantenrauigkeiten so klein, dass die Integrität der Stemplelemente gewährleistet ist. Die gemessenen Rauigkeiten der HSQ-Stempelstrukturen sind um etwa eine Größenordnung geringer als die im Fall der hergestellten Quarz-Molds (Abschnitt 4.1.1). Somit wurde die Eignung von HSQ als Material zur Moldherstellung für hochaufgelöste Designs bestätigt.

Bei Feldern mit dichten Strukturen (Abbildung D.1 im Anhang) konnten zufriedenstellende Ergebnisse bei 200 nm, 100 nm und 50 nm breiten Rechtecken erzielt werden. Bei dichten Rechtecken mit Breiten von 25 nm oder kleiner waren stets auch die Zwischenbereiche belichtet; eine saubere Auflösung war nicht möglich. Im Falle der dichten Rechtecke waren Dosen zwischen 600 und 900 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ausreichend.

Ähnliche Ergebnisse wurden bei der Erzeugung von Kreis-Strukturen erhalten. Dichte Kreise (Abbildung D.2, Anhang) mit Durchmessern bis zu 50 nm konnten reproduzierbar hergestellt werden unter Benutzung von EBL-Dosen zwischen 1200 und 1500 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Kreise mit einem Durchmesser von 25 nm waren nur teilweise aufgelöst. Kleinere Kreise konnten nicht in HSQ hergestellt werden.

Die kleinsten Feldstrukturen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durch EBL in 30 nm dickem HSQ erzeugt werden konnten sind in Abbildung 4.6 zusammengefasst. Vereinzelte Rechtecke konnten mit minimalen Strukturbreiten im Bereich von 20 bis 10 nm hergestellt werden. Bei dichten Rechtecken und Kreisen lag die kleinste verlässlich erzeugbare Strukturgröße bei etwa 50 nm.

Das Design enthielt des Weiteren Strukturen mit gegenüberliegenden Dreiecken (Ab-

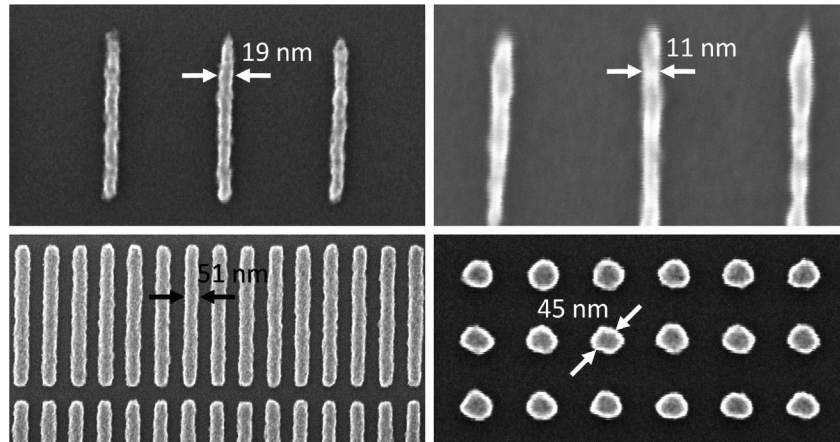


Abbildung 4.6: Kleinstmögliche Strukturfelder, die mittels EBL in 30 nm dickes HSQ geschrieben wurden (gemessen mit REM)

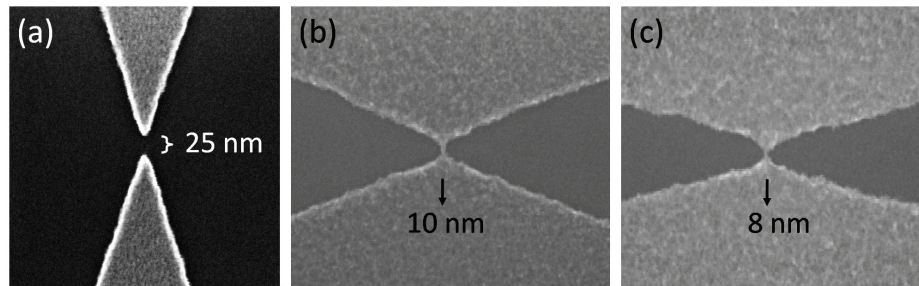


Abbildung 4.7: Dreiecksstrukturen, die in 30 nm dickes HSQ geschrieben wurden: (a) Winkel 37° , Dosis $1720 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, (b) Winkel 147° , Dosis $480 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, (c) Winkel 156° , Dosis $400 \mu\text{C}/\text{cm}^2$

bildungen C.4 und C.3, Anhang). Die gegenüberliegenden Spitzen hatten eine nominale Entfernung von 20 nm zueinander. Die Höhe der einzelnen Dreiecke betrug jeweils $15 \mu\text{m}$. Die Winkel der gegenüberliegenden Spitzen variierten zwischen 20 und 160° (Tabelle C.5 im Anhang). Somit variierten auch die Flächen der einzelnen Dreiecke. Im dünnen HSQ-Lack konnten mit diesem Muster Lücken von 25 nm und schmale Stege kleiner 10 nm erzeugt werden (Abbildung 4.7).

Bei 100 nm dickem HSQ war das Auflösungsvermögen der Nanostrukturen erwartungsgemäß geringer als bei 30 nm dickem HSQ. Beste Resultate sind in Abbildung 4.8 dargestellt. Vereinzelte Rechtecke bis zu einer Breite von 25 nm konnten aufgelöst werden, dichte Strukturen konnten verlässlich mit einer Breite von 200 nm hergestellt werden.

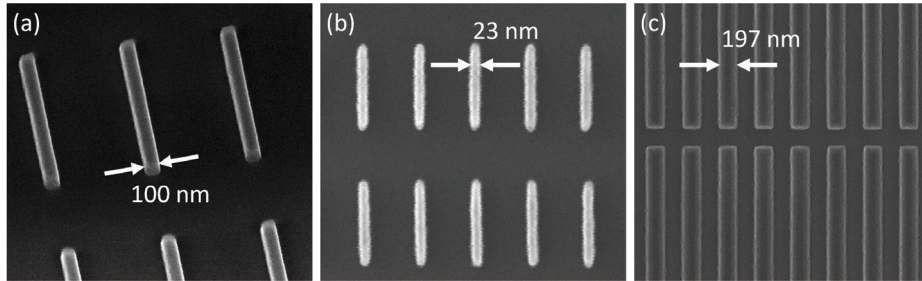


Abbildung 4.8: 100 nm hohe HSQ-Strukturen: (a) Vereinzelte Rechtecke mit einer Breite von 100 nm unter einem Betrachtungswinkel von 40° , (b) kleinste hergestellte vereinzelte Rechtecke, (c) kleinste hergestellte dichte Rechtecke

Zusammenfassend stimmten die Ergebnisse der HSQ-Strukturierung mit Literaturberichten überein. Feinste einzelne Strukturen bis in den sub-10 nm-Bereich konnten durch Verwendung einer dünnen Lackschicht von etwa 30 nm Dicke erzeugt werden. Bei Verwendung von unverdünntem Lack und somit dickerer HSQ-Schicht war die Auflösung deutlich geringer. Dichte Strukturen waren unabhängig von der HSQ-Schichtdicke schwieriger zu erzeugen als einzelne Strukturen. Insgesamt konnten mit der Methode auf relativ einfache Art und Weise (z.B. ohne Proximity-Korrektur und ohne anschließendes Ätzen) nanostrukturierte Stempel erzeugt werden. Solche Stempel konnten selbst als Mold in der Nanoimprint Lithographie zum Einsatz kommen oder als Stempelform für Polymerstempel verwendet werden (siehe Abschnitt 4.1.4). So war es möglich, die hochauflösten Strukturen der Silicium/HSQ-Stempel in ein kostengünstiges, transparentes Material für die UV-NIL zu replizieren.

4.1.3 Antihafbeschichtung

Die in den Abschnitten 4.1.1 und 4.1.2 beschriebenen Quarz- und Si/HSQ-Stempel besitzen ähnliche Oberflächeneigenschaften. Reine Quarzstempel bestehen vollständig aus SiO_2 und haben dementsprechend eine SiO_2 -Oberfläche. Auch Silicium bildet an der Luft eine native SiO_2 -Schicht von wenigen Nanometern aus [117, 118, 119, 120]. Wird eine reine Siliciumoberfläche benötigt, muss die natürliche Oxidschicht, z.B. mit Flußsäure, entfernt werden. Da dies bei den vorliegenden Stempeln nicht getan wurde, ist auch die Oberfläche der Siliciumstempel als SiO_2 -Oberfläche zu betrachten. Ebenso können die HSQ-Strukturen behandelt werden, die durch den Herstellungsprozess zu Siliciumdioxid umgewandelt wurden.

Siliciumdioxidoberflächen weisen eine hohe Oberflächenenergie auf. Wasser spreitet

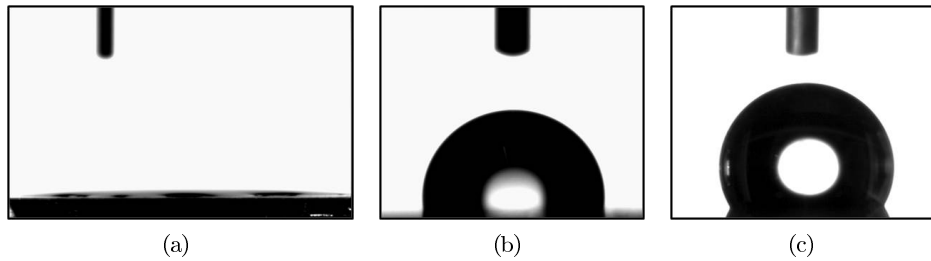


Abbildung 4.9: Wassertropfen auf einer (a) gereinigten SiO_2 -Oberfläche, (b) mit FOTCS im einfachen Silanisierungsprozess beschichteten Oberfläche und (c) mit FOTCS im weiterentwickelten Silanisierungsprozess beschichteten Oberfläche

auf einer gereinigten SiO_2 -Oberfläche (Abbildung 4.9 a). Diese Oberflächeneigenschaft kann dazu führen, dass beim NIL-Prozess Lack am Mold hängen bleibt, da der Lack in direkten Kontakt mit der Stempeloberfläche gebracht wird. Damit dies nicht geschieht, sollte die Adhäsion zwischen Lack und Mold deutlich geringer sein als die zwischen Lack und Substrat. Die Herabsetzung der Adhäsion zwischen Lack und Mold wurde durch Beschichtung der Molds mit 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltrichlorosilan (FOTCS) erreicht. Die FOTCS-Moleküle können auf SiO_2 -Oberflächen selbstorganisierende Monoschichten bilden. Die Kopfgruppen der FOTCS-Moleküle reagieren unter Abspaltung von HCl mit den Silanolgruppen der SiO_2 -Oberfläche und vernetzen zusätzlich miteinander. Die Molekülkette besteht aus zwei CH_2 -Gruppen und einem perfluorierten Rest. Die perfluorierte Alkankette bildet gleichzeitig die funktionale Endgruppe. Die C-F-Bindung ist extrem stabil und chemisch inert. Weder Wasserstoffbrückenbindungen noch Van-der-Waals-Wechselwirkungen sind möglich. Die Monolage der perfluorierten Moleküle setzt die Oberflächenenergie deutlich herab und fungiert so als Antihafbeschichtung.

Das Aufbringen von FOTCS wurde durch Silanisierung aus der Gasphase durchgeführt. Dazu standen zwei Prozesse zur Verfügung: Eine einfache und eine weiterentwickelte Silanisierung (Protokolle B.7 und B.8 im Anhang). Bei der einfachen Silanisierung wurde die Probe zunächst im Sauerstoffplasma gereinigt und anschließend in einem Exsikkator innerhalb einer mit Argon gefüllten Glovebox silanisiert [121]. Die Probe wurde neben einer Schale mit einem Tropfen FOTCS im Exsikkator platziert. Es wurde ein definiertes Vakuum mit einem Druck von 45 mbar für eine Stunde angelegt. Nach der Silanisierung betrug der Kontaktwinkel typischerweise 90 bis 100° (Abbildung 4.9 b). Für die Anwendung der so beschichteten Stempel zur Nanoimprint Lithographie wies die einfache Silanisierung ausreichende Qualität auf. Bei den hier verwendeten Lacksystemen, aufgebracht auf Silicium-Substrate, wurde kein Abreißen

des Lacks mit diesen Stempeln beobachtet.

Bei der weiterentwickelten Silanisierung fand der Reinigungs- und Silanisierungsprozess in einem einzigen Gerät statt [122]. Zunächst wurde die Probe schonend durch ein indirektes O_2 -Plasma gereinigt. Anschließend wurde die mit Sauerstoff beladene Oberfläche einer Wasseratmosphäre bei einem Druck von 10 mbar ausgesetzt, damit eine hohe Anzahl an Hydroxylgruppen entstehen konnte. Nach Beendigung der Wasseradsorption wurde die Silanisierung bei einem Druck von ebenfalls 10 mbar durchgeführt. Schließlich wurde die Probe geheizt um überschüssige FOTCS-Moleküle von der Oberfläche zu entfernen und um die Bindungsreaktion zu fördern [123]. Die Schritte Hydroxylierung, Silanisierung und Heizen wurden in mehreren Zyklen wiederholt um eine vollständige und dichte Bedeckung zu erhalten [124]. Mit der weiterentwickelten Silanisierung ließen sich Kontaktwinkel von 105 bis 115° erreichen (Abbildung 4.9c). Diese hochqualitative Antihafbeschichtung erwies sich als notwendig für die Abformung von Surlyn-Stempeln (siehe Abschnitt 4.1.4).

Besonders bei hochaufgelösten Stempelstrukturen ist eine hohe Qualität der Antihafbeschichtung wichtig, da nanoskalige Strukturelemente leicht durch eine zu dicke oder inhomogene Schicht verändert werden können. Silicium/HSQ-Molds mit hochaufgelösten Strukturen (siehe Abschnitt 4.1.2) wurden deshalb zur näheren Untersuchung der Antihafbeschichtung verwendet. Dazu wurden Rechteck-Strukturen auf dem Mold einem weiterentwickelten Silanisierungsprozess mit Perfluorsilan unterzogen. Der Prozessdruck betrug 10 mbar. Jeweils vor und nach einem weiterentwickelten Silanisierungsprozess wurde der Mold mittels AFM untersucht. Um die benachbart stehenden Strukturen mit nominaler Breite von 10 nm und einem Abstand von 50 nm auflösen zu können, wurden SuperSharpShort-Spitzen (von nanotools GmbH) mit einem Spitzenradius < 5 nm verwendet. AFM-Messungen der selben Strukturen auf dem Mold vor und nach der Silanisierung sind in Abbildung 4.10 dargestellt. Sowohl vor als auch nach der Beschichtung konnten die Strukturen mit Hilfe der AFM-Spitzen aufgelöst werden. Die Höhenprofile zeigten jedoch keine klar definierten, eckigen Erhebungen, sondern abgerundete Strukturen. Dies kann u.a. an der Form der Spitze liegen, die bei nanoskaligen Strukturen stark in die Messung eingeht. Die Strukturbreite ließ sich somit nicht eindeutig bestimmen. Zum Vergleich wurde jeweils die Breite bei halber Höhe ermittelt. Die Höhe der Stempelstrukturen vor der Silanisierung betrug etwa 27 nm, die Breite bei halber Höhe wurde zu 33 nm bestimmt. Nach der Beschichtung war die gemessene Höhe der Strukturen mit 23 nm um etwa 15 % geringer als zuvor. Die Breite betrug hier 30 nm und hatte sich damit gegenüber der Messung vor der Silanisierung um etwa 10 % verändert. Somit hatten sich die Dimensionen der Strukturen durch die Beschichtung geringfügig geändert. Die Veränderung

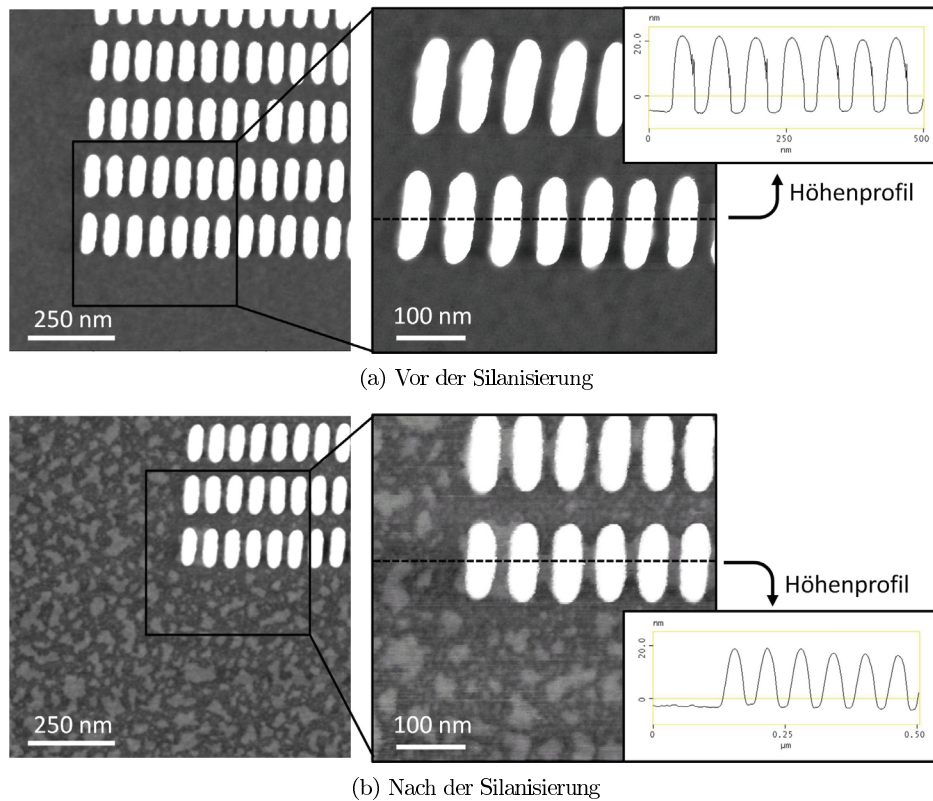
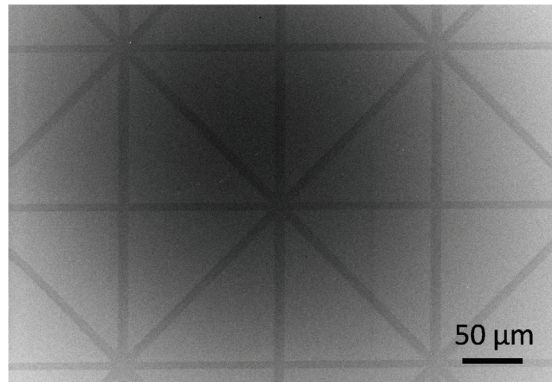


Abbildung 4.10: AFM-Messungen von Nanostrukturen mit einer nominalen Breite von 10 nm und einem Abstand von 50 nm (a) vor und (b) nach einem Silanisierungsprozess zur Antihafbeschichtung; Kontrastskala jeweils 25 nm

des hochauflösten Stempels bewegt sich mit 10 bis 15 % in einem Bereich, der für die Nutzung in der Nanoimprint Lithographie tolerierbar ist.

Auffällig war die Bildung von unregelmäßigen Inseln bei der Silanisierung. Vor der Beschichtung (Abbildung 4.10 a) lag die gemessene Rauigkeit bei 0.1 nm (rms-Wert). Nach Durchführung des Silanisierungsprozesses (Abbildung 4.10 b) betrug die Oberflächenrauigkeit 0.5 nm (rms). Die Inseln, die bei dem Prozess entstanden waren, wiesen eine gleichmäßige Höhe von 1 bis 2 nm auf. Das sprach dafür, dass sich hier teilweise Multilagen des Perfluorsilans, das eine Länge von 1 bis 1.2 nm hat [125, 126], gebildet hatten. Es konnte beobachtet werden, dass besonders zwischen den Nanostrukturen Perfluorsilan zusammenhängend adsorbierte, so dass diese Flächen nahezu vollständig benetzt waren. Offenbar fand Kapillarkondensation in den Spalten zwischen den Strukturen statt. Kapillarkondensation hängt mit dem Effekt zusammen,

Abbildung 4.11: Transfer von PDMS-Rückständen beim Auflegen eines PDMS-Stempels (ohne zusätzliche Tinte) auf eine Siliciumoberfläche (REM-Aufnahme)



dass der Dampfdruck einer Flüssigkeit von der Krümmung ihrer Oberfläche abhängt. Im hier beschriebenen Fall der Adsorption von Perfluorsilan auf einer Stempeloberfläche trat Kapillarkondensation nur bei den Strukturen mit Abständen von maximal 50 nm auf. Im Vergleich dazu wurde dieses Phänomen bei Strukturen mit Breiten von 15 nm und Abständen von 75 nm nicht beobachtet (Abbildung D.3 im Anhang). Die praktisch festgestellte Spaltbreite, bei der unter den genannten Bedingungen Kapillarkondensation stattfand, betrug somit zwischen 50 und 75 nm.

4.1.4 Polymerstempel

Transparente Polymermolds stellen für die Verwendung in der UV-NIL eine günstige Alternative zu Quarzstempeln dar. Sie können durch Gießen oder Heißprägen von feinstrukturierten Stempelformen (auch *Master* genannt) repliziert werden. Die Stempelform kann ihrerseits durch etablierte, hochauflösende Strukturierungsverfahren aus Silicium gefertigt werden. Stempel, hergestellt durch EBL mit HSQ auf Silicium, wie zuvor beschrieben, können beispielsweise als Stempelform benutzt werden. Somit kann die sehr hohe Auflösung, die durch Strukturierung von HSQ möglich ist, in ein flexibles, robustes und kostengünstiges Polymermaterial übertragen werden.

An Polymermolds werden zahlreiche Anforderungen gestellt. So sollte das Polymermaterial für die UV-NIL im entsprechenden Wellenlängenbereich transparent sein. Des Weiteren sollte das Material nicht vom Lack angegriffen werden oder in Anwesenheit von Lösungsmitteln quellen, da in dem Falle mit einer Strukturänderung zu rechnen ist. Auch sollte das Material mechanisch so stabil sein, dass es während des Druckprozesses nicht zu signifikanten Verformungen kommt. So sind beispielsweise sehr weiche Materialien, die bereits unter ihrem Eigengewicht verformt werden, gänzlich ungeeignet [127]. Ebenfalls ist eine niedrige Oberflächenenergie vorteilhaft, damit das Ablösen des Molds vom Lack nach dem Imprint gewährleistet ist. Unter diesem

Gesichtspunkt erscheinen besonders fluorierte Polymere geeignet.

Ein in der Soft Lithographie standardmäßig und auch in der Soft NIL oft verwendetes Polymermaterial ist Polydimethylsiloxan (PDMS) [1, 3, 5, 31, 32]. Dieses elastomere Material lässt sich leicht durch Gießen auf eine Stempelform und thermisches Aushärten herstellen (Protokoll B.3 im Anhang). PDMS ist ein relativ weiches Material mit einem Elastizitätsmodul von rund 1 MPa. Durch seine hohe Flexibilität kann sich der Stempel gut an ein Substrat anpassen. Selbst unebene und gekrümmte Oberflächen können so strukturiert werden [128]. Allerdings birgt die Flexibilität der Stempel auch das Risiko der Verformung von Strukturen. Häufig kollabieren Stempelstrukturen oder sacken zusammen. In früheren Arbeiten wurde gezeigt, dass besonders für hochaufgelöste Strukturierung steifere Materialien besser geeignet sind [121]. Des Weiteren kann bei PDMS ein sogenannter Ausblutungseffekt beobachtet werden. Wird ein PDMS-Stempel (ohne weitere Beschichtung oder *Tinte*) auf eine Si-Oberfläche gelegt, kommt es zu einem Materialübertrag (Abbildung 4.11). Ähnlich wie kleine Lösungsmittelmoleküle können auch unvernetzte Monomere, die nach der Polymerisierung im Material übrig geblieben sind, in den Poren des Elastomers eingelagert sein. Bei Kontakt mit einem Substrat werden die unvernetzten Bestandteile auf die Oberfläche transferiert. Da diese Effekte für die hochaufgelöste Nanoimprint Lithographie hinderlich sind, wurden hier alternative Polymerstempelmateriale getestet und verwendet. Surlyn 1702, Fluon ETFE und PFPE wurden als Mold-Materialien ausgewählt. Einige Daten dieser Materialien sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.¹ Surlyn und Fluon sind Thermoplaste, die durch Heißprägen verformt werden können, während PFPE ein UV-härtbarer Elastomer ist, der durch Gießen abgeformt wird.

Tabelle 4.3: Eigenschaften der Polymermaterialien, die im NIL-Prozess verwendet wurden

Material	E [MPa]	$\Theta_{\text{H}_2\text{O}}$	Stempelherstellung
Surlyn 1702	190	65°	Heißprägen bei 120°C
Fluon ETFE	800	103°	Heißprägen bei 250°C
PFPE	1.8-6.2	83°	Gießen, UV-Härtung

Surlyn 1702 (DuPont) ist ein Ethylen/Methacrylsäure-Copolymer, das kommerziell als kostengünstiges Verpackungsmaterial verwendet wird. Surlyn wurde bereits erfolgreich zum *Microcontact Printing* eingesetzt [121]. Der Einsatz als Stempelmateriale für

¹Die E-Moduln von Surlyn und Fluon wurden aus den entsprechenden Datenblättern übernommen, die E-Moduln von PFPE wurden im Rahmen einer Zusammenarbeit mit dem Deutschen Wollforschungsinstitut DWI e.V. Aachen (Mar Diez, Marga C. Lenssen) bestimmt; die Wasserkontaktwinkel der Polymermaterialien wurden mittels Kontaktwinkelmessung ermittelt.

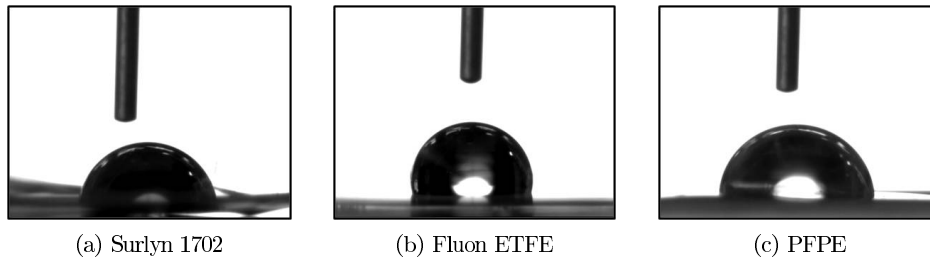


Abbildung 4.12: Ruhender Wassertropfen auf verschiedenen Polymeren, die als Stempelmaterialien verwendet wurden

die Nanoimprint Lithographie wurde zuvor nicht berichtet. Surlyn besitzt einen Elastizitätsmodul von 190 MPa und einen Wasserkontaktwinkel von etwa 65° . Es ist als Granulat erhältlich und wurde zur Stempelherstellung in 25 μm dicke Folien gewalzt.² Das Heißprägen erfolgte im Nanoimprint-Gerät bei 120°C . Die Folien wurden jeweils zwischen einen unstrukturierten Dummy-Wafer und die strukturierte Stempelform gelegt und bei der entsprechenden Temperatur für einige Minuten zusammengepresst. Nach dem Abkühlen wurden die zusammengepressten Teile in 2-Propanol eingelegt und vorsichtig separiert. Wulstige Ränder des Polymerabdrucks wurden abgeschnitten. Das ausführliche Protokoll ist im Anhang zu finden (Protokoll B.4).

Bei Surlyn wurden üblicherweise zwei Folien übereinander zu einem Stempel zusammengepresst, da der Stempel anderenfalls extrem dünn und schlecht zu handhaben war. Bei diesem Material fiel besonders auf, dass eine qualitativ hochwertige Antihafbeschichtung der Stempelform zur Herstellung defektarmer Stempel nötig war. Bei der Benutzung von Mastern, die mit der einfachen Silanisierung beschichtet wurden, war die Ablösung des Stempels, auch nach längerem Einlegen in 2-Propanol, schwierig. Es kam zwangsläufig zu ruckartigem Abziehen und dadurch zu Falten auf dem Polymerstempel. Bei der Verwendung von Stempelformen, die mit der weiterentwickelten Silanisierung beschichtet wurden, konnte der Polymerstempel ohne sichtbare Defekte abgezogen werden. Surlyn konnte ausschließlich zur Abformung kleiner Stempel (bis zu etwa $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$) benutzt werden (Abbildung 4.13 a). Bei größeren Flächen war es praktisch nicht möglich, die dünne Folie abzuformen und faltenfrei im NIL-Prozess zu verwenden.

Durch Abformen an entsprechend strukturierten Stempelformen konnten Surlyn-Stempel mit erhabenen oder vertieften Strukturen hergestellt werden. In Abbildung 4.13 c und d sind erhabene Strukturen mit Breiten von 1 μm bis 70 nm abgebildet. Auch dicht zusammenstehende Stege waren gut definiert. Kein Kollabieren der

²Die Herstellung der Surlyn-Folie wurde durch das Institut für Kunststoffverarbeitung an der RWTH Aachen durchgeführt.

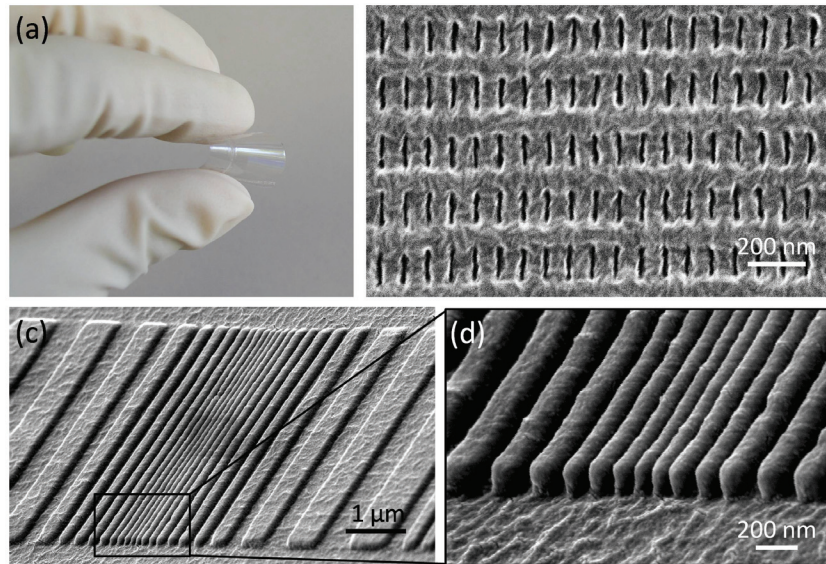


Abbildung 4.13: (a) Foto eines Surlyn-Stempels mit einer strukturierten Fläche von 1x1 cm
 (b) Kavitäten auf einem Surlyn-Stempel (mit Platin beschichtet zur REM-Abbildung)
 (c),(d) Surlyn-Stempel mit erhabenen Strukturen (mit Gold beschichtet zur REM-Abbildung, Betrachtungswinkel 60°)

Strukturen wurde beobachtet. Zur Erzeugung kleinerer Strukturen konnten hochauflösende Si/HSQ-Stempel (beschrieben in Abschnitt 4.1.2) als Master benutzt werden. Hierbei entstanden Surlyn-Stempel mit Kavitäten, z.B. mit Breiten von etwa 30 nm (Abbildung 4.13 b). Die hohe Oberflächenrauigkeit, die auf den REM-Aufnahmen der Stempel sichtbar ist, ist der Metall-Beschichtung zuzuschreiben. Diese war notwendig, um die nichtleitenden Polymerstempel elektronenmikroskopisch abzubilden.

Fluon (Asahi Glass Company) besteht aus Ethylentetrafluorethylen (ETFE). Die Polymerketten setzen sich aus CH_2 - und CF_2 -Gruppen zusammen. Das Material zeichnet sich besonders durch seine niedrige Oberflächenenergie aus, der Wasserkontaktwinkel beträgt über 100° (Abbildung 4.12 b). Hauptsächlich die chemisch inerten CF_2 -Gruppen sind für die niedrige Oberflächenenergie des Fluons verantwortlich. Der E-Modul des Materials liegt bei 800 MPa. Fluon konnte als Folie mit einer Dicke von 100 µm vom Hersteller bezogen werden. Das Heißprägen erfolgte analog dem Prozess zur Abformung von Surlyn, allerdings bei einer Temperatur von 250°C (Protokoll B.4 im Anhang). Bei der Verwendung von Fluon war die Trennung von Stempel und Stempelform unkritisch. Auch Stempelformen, die mit der einfachen Silanisierung

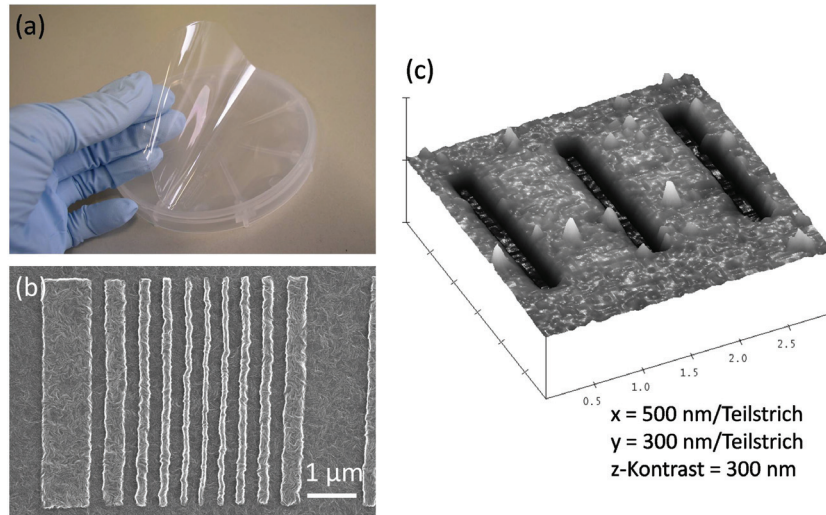


Abbildung 4.14: (a) Foto eines Fluon-Stempels mit einem Durchmesser von 10 cm
 (b) REM-Aufnahme eines Fluon-Stempels mit erhabenen Strukturen
 (mit Platin beschichtet)
 (c) AFM-Messung eines Fluon-Stempels mit Kavitäten

präpariert waren, konnten problemlos zur Abformung von Fluon eingesetzt werden. Auch bei diesem Verhalten zeigte sich die niedrige Oberflächenenergie des Fluons. Zudem konnten auch großflächige Muster übertragen werden. Stempel mit Durchmessern von bis zu 100 mm wurden erfolgreich abgeformt und ließen sich gut handhaben (Abbildung 4.14 a). Auch hier konnten nanoskalige Strukturen in Form von Erhöhungen oder Kavitäten erzeugt werden. Bei REM-Messungen von Fluon-Stempeln kam es trotz Metallbeschichtung zu Verzerrungen. Während des Elektronenbeschusses konnte eine zunehmende Verformung beobachtet werden. Dennoch ließ sich erkennen, dass erhabene Strukturen mit minimalen Ausdehnungen von etwa 70 nm definiert waren (Abbildung 4.14 b).

PFPE ist ein Elastomer auf der Basis von perfluoriertem Polyether, das für gute Replikationseigenschaften bekannt ist [129, 130, 29]. Die Oberflächenenergie des Materials ist niedrig, der Wasserkontaktwinkel befindet sich im Bereich von 80 bis 85°. Auch hier sind CF_2 -Gruppen verantwortlich für die niedrige Oberflächenenergie. Der E-Modul des PFPE ist mit 1.8 MPa ähnlich dem von PDMS (etwa 1 MPa). Beim Einsatz in der Nanoimprint Lithographie wurde jedoch mit PFPE-Stempeln eine bessere Strukturierungsgenauigkeit als mit PDMS-Stempeln gezeigt [33, 20].

PFPE-Stempel wurden durch Gießen und anschließende UV-Härtung hergestellt.³

³Die Herstellung der PFPE-Stempel erfolgte im Rahmen einer Kooperation durch das Deutsche

Für die Standardmischung wurde die Hauptkomponente Fluorolink MD 700 mit Benzoinmethylether (BME) mit einem Massenanteil ω von 1 % gemischt. BME dient als Photoinitiator (PI), der bei UV-Einstrahlung die Polymerisationsreaktion initiiert. Die Monomere polymerisieren zu ausgedehnten Ketten. Die Mischung wurde unter Stickstoffatmosphäre auf die Stempelform gegossen und mittels UV-Bestrahlung ausgehärtet. Nach dem Härten konnte der strukturierte Stempel mit einer Pinzette abgezogen werden. Auch in diesem Fall war eine einfache Silanisierung der Stempelform ausreichend, um die Stempel gut ablösen zu können.

Bemerkenswert am beschriebenen PFPE-Material ist, dass sich die mechanischen Eigenschaften durch Ändern des Mischungsverhältnisses von PI zu Hauptkomponente, sowie durch zusätzliche Zugabe eines Crosslinkers (CL) beeinflussen lassen. Der Crosslinker bewirkt eine Vernetzung der Polymerketten untereinander. Um unterschiedlich elastische Stempel zu erzeugen, wurde der Massenanteil von PI im Bereich von 0.25 bis 10 % und der Massenanteil von CL im Bereich von 0 bis 1 % variiert. Zur Unterscheidung werden die entsprechenden Stempel bezeichnet mit PFPEPI:CL, z.B. PFPE1:0 für die Standardmischung mit 1 % PI und 0 % CL.

Tabelle 4.4: Verschiedene PFPE-Mischungen, die für NIL-Versuche verwendet wurden und entsprechende gemessene Elastizitätsmoduln

	PFPE 1:0	PFPE 4:0	PFPE 4:1	PFPE 5:0
$\omega(\text{PI})$ [%]	1	4	4	5
$\omega(\text{CL})$ [%]	0	0	1	0
E [MPa]	1.8 ± 0.3	4.3 ± 0.1	4.55 ± 0.04	6.2 ± 0.2

Als brauchbar für UV-NIL-Experimente erwiesen sich die Stempel mit den Mischungen PFPE 1:0, PFPE 4:0, PFPE 4:1 und PFPE 5:0. Nur für diese Materialien wurden die Elastizitätsmoduln gemessen.⁴ Die E-Moduln befanden sich im Bereich von 1.8 bis 6.2 MPa (Tabelle 4.4). Steigende Massenanteile von PI und CL führten zu höheren E-Moduln, da sie einerseits eine Verlängerung der Polymerketten und andererseits einen erhöhten Vernetzungsgrad im Polymer bedingten. Zusammensetzungen mit höheren Massenanteilen von PI oder CL als zuvor beschrieben waren opak und wiesen eine raue, körnige Oberfläche auf. Damit waren sie für NIL-Experimente ungeeignet. Stempel der Mischung PFPE 0.25:0 waren ebenfalls unbrauchbar, da die Strukturen aufgrund ihrer Weichheit beim NIL-Prozess nicht definiert übertragen wurden.

Wollforschungsinstitut DWI e.V., Aachen, Marga C. Lensen, Mar Diez.

⁴Die Messung der E-Moduln erfolgte im Rahmen einer Kooperation durch das Deutsche Wollforschungsinstitut DWI e.V., Aachen, Marga C. Lensen, Mar Diez.

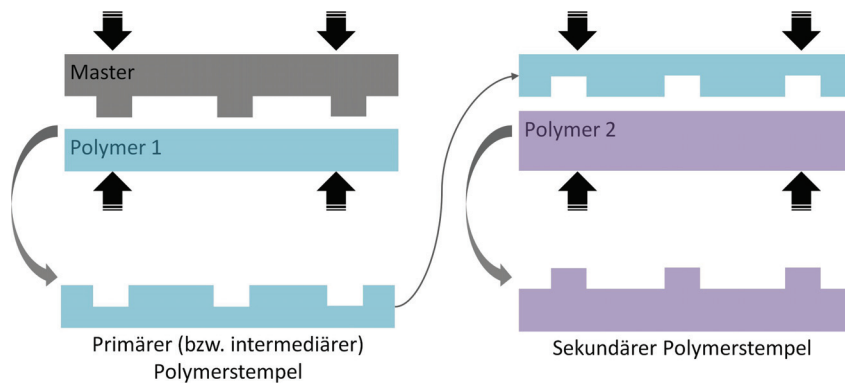


Abbildung 4.15: Schematische Darstellung der Abformung von primären und sekundären Polymerstempeln

Als Stempelformen zur Abformung von weichen Stempeln konnten nicht nur harte Master aus Silicium oder Quarz verwendet werden. Auch zuvor abgeformte Polymerstempel konnten wiederum als Master eingesetzt werden. So war es beispielsweise möglich, Surlyn-Stempel durch Heißprägen bei 120°C von einem Fluon-Stempel abzuformen. Dieser Vorgang war möglich, da Fluon erst bei etwa 250°C in den Zustand viskosen Fließens gelangt. Bei der Prozesstemperatur von 120°C blieb der strukturierte Fluon-Stempel formstabil. So konnten die Strukturen von einem Fluon-Stempel in einen Surlyn-Stempel repliziert werden. Auch PFPE-Stempel konnten von Fluon-Stempeln als Master abgeformt werden. Im Fall des PFPE-Materials erfolgte die Abformung, wie zuvor beschrieben, durch Casting bei Raumtemperatur. In allen Fällen konnten die abgeformten Stempel leicht vom Fluon-Master abgelöst werden.

Die Verwendung eines Polymerstempels als Master bietet erweiterte Möglichkeiten bei der Strukturzeugung. Da bei der einfachen Stempelabformung das Originalmuster stets invertiert wird, kann mit Hilfe einer doppelten Abformung das Originalmuster exakt in den finalen Polymerstempel kopiert werden (Abbildung 4.15). Der primär abgeformte Polymerstempel fungiert als eine intermediäre Stempelform.

4.2 Nanoimprint Lithographie

4.2.1 Thermische Nanoimprint Lithographie

Besonders um für bioelektronische Anwendungen chemische Schablonen herzustellen, wurden Lacksysteme benötigt, die für *Lift-off*-Anwendungen genutzt werden können. Als Lift-off wird die Ablösung eines Lacks oder Lacksystems durch Einwirkung eines

entsprechenden Lösemittels bezeichnet. Thermoplastische Materialien, die als Lacke für die thermische Nanoimprint Lithographie zum Einsatz kommen, lassen sich üblicherweise mit Hilfe organischer Lösungsmittel entfernen. Deshalb wurden zunächst Versuche zur thermischen Nanoimprint Lithographie durchgeführt. In diesem Zusammenhang wurde mit PMMA-basierten Imprint-Lacken gearbeitet. Zur Strukturierung der T-NIL-Lacke kamen ausschließlich harte Stempel aus Silicium und Siliciumdioxid zum Einsatz.

Die Fließfähigkeit des thermischen Lackes in Abhängigkeit von Temperatur und Druck wurde mit den Lacken mr-I 7030 E und mr-I 8030 E (jeweils von micro resist technology GmbH) untersucht. Bei diesen Lacken handelt es sich um thermoplastische Materialien auf PMMA-Basis mit unterschiedlicher Glasübergangstemperatur T_g . Der Lack mr-I 7030 E besitzt eine T_g von 60°C und sollte laut Hersteller bei 125 bis 150°C und einem Druck von 20 bis 50 bar geprägt werden.⁵ Die Glasübergangstemperatur von mr-I 8030 E liegt bei 115°C, der Imprint sollte bei 170 bis 190°C und ebenfalls bei 20 bis 50 bar erfolgen.⁶ Die Dicke der aufgeschleuderten Polymere lag jeweils bei 300 nm. Die eingestellten Imprint-Parameter wurden für jeweils drei Minuten konstant gehalten. Das benutzte Mold-Design bestand aus etwa 100 nm tiefen Kavitäten unterschiedlicher lateraler Ausdehnung. Sowohl nanoskalige Linien (einzelne und mehrere dicht zusammen) als auch große Quadrate mit Kantenlängen von 200 µm waren vorhanden. Die Möglichkeit, Strukturen mit variierenden lateralen Ausdehnungen herstellen zu können, ist besonders für Anwendungen in der zellulären Bioelektronik wichtig. Neuronen besitzen Strukturen in verschiedenen Größenordnungen. Während die Zellkörper Ausdehnungen im Bereich von etwa 10 µm besitzen, haben Neuriten meist eine Breite von unterhalb 1 µm. Um das Wachstum von neuronalen Zellen auf einer Oberfläche zu begünstigen, sind Areale im Größenbereich von mindestens einigen Mikrometern von Vorteil für die erfolgreiche Adhäsion der Zellkörper. Gleichzeitig sind Strukturen von 1 µm bis in den sub-100 nm-Bereich interessant, um die Reaktion der Neuriten auf Adhäsionssignale in verschiedenen Größenordnungen zu untersuchen.

Beim Lack mr-I 7030 E mit niedrigerer T_g konnten beim Imprint mit 135°C und 28 bar zwar einzelne Linien geprägt werden, dichte und großflächige Strukturen blieben aber unvollständig gefüllt (Abbildung 4.16 a). Eine Erhöhung der Temperatur auf 150°C führte zu einem deutlich besseren Ergebnis, einige große Quadrate blieben aber weiterhin nur teilweise gefüllt (Abbildung 4.16 b). Wurde beim Imprint zusätzlich der Druck auf 38 bar erhöht, konnten die Kavitäten des Molds vollständig gefüllt wer-

⁵Datenblatt mr-I 7030 E, microresist technology GmbH, 2010

⁶Datenblatt mr-I 8030 E, microresist technology GmbH, 2010

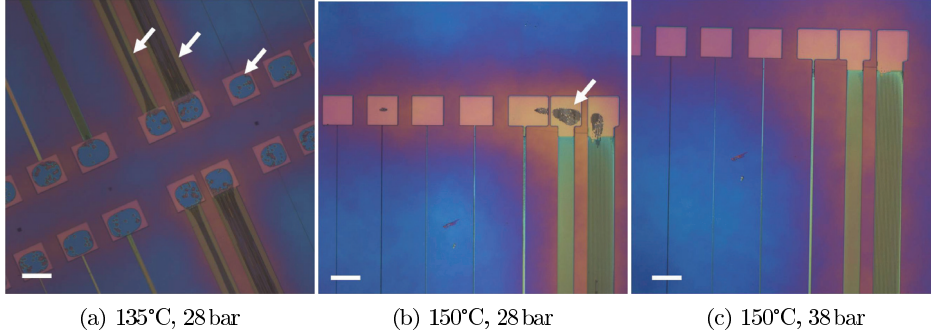


Abbildung 4.16: Lichtmikroskopische Aufnahmen von thermischen Imprints mit dem thermischen Lack mr-I 7030 E und variierenden NIL-Parametern (Maßstabsbalken jeweils 200 μm)

den (Abbildung 4.16c). Sowohl Temperatur als auch Druck waren erwartungsgemäß kritische Parameter für die Qualität des Imprints [10]. Um die großen Kavitäten im vorliegenden Mold zu füllen, musste eine beträchtliche Menge Lack verschoben werden. Im Falle der hier verwendeten Strukturen mit Kantenlängen von 200 μm und einer Höhe von 100 nm betrug das zu bewegende Lackvolumen 4000 μm^3 . Die Füllung der Kavitäten geschieht gemäß Rowland et al. [12] mit der Fließgeschwindigkeit v_{NIL} :

$$v_{NIL} = \frac{p(S + W)}{6\eta} \quad (4.2)$$

Dabei ist p der Druck, η die Viskosität der Flüssigkeit, W die halbe Breite der Kavität und S der Abstand zwischen Kavitäten. Anhand Gleichung 4.2 wird deutlich, dass die Fließgeschwindigkeit proportional zum Druck und umgekehrt proportional zur Viskosität des deformierbaren Materials ist. Durch Erhöhung der Temperatur bei den beschriebenen NIL-Versuchen wurde die Viskosität des thermoplastischen Materials herabgesetzt und dadurch die Fließgeschwindigkeit erhöht. Auch der Druck spielte eine wichtige Rolle. Durch Erhöhung des Drucks erhöhte sich ebenfalls die Fließgeschwindigkeit und die Kavitäten wurden somit schneller gefüllt.

Die Auffüllung der Kavitäten geschah bei großflächigen Strukturen typischerweise von außen nach innen. Der Rand der Strukturen wurde zuerst gefüllt, bei unvollständig gefüllten Strukturen blieben Defekte im Zentrum. Dies entspricht im Querschnitt einer Doppel-Peak-Bildung. Die Entstehung solcher Doppel-Peaks während des Füllvorgangs wird u.a. bestimmt durch das Verhältnis von Hohlraumbreite $2W$ zu Lackdicke h_{Lack} . Wenn $2W/h_{Lack}$ größer als 1 ist, wird Doppel-Peak-Bildung erwartet [12]. In dem hier betrachteten Fall der Kavitäten mit Kantenlängen von 200 μm und einer Lackdicke von 300 nm ist das Verhältnis $2W/h_{Lack}$ mit 667 deutlich größer als 1. Die

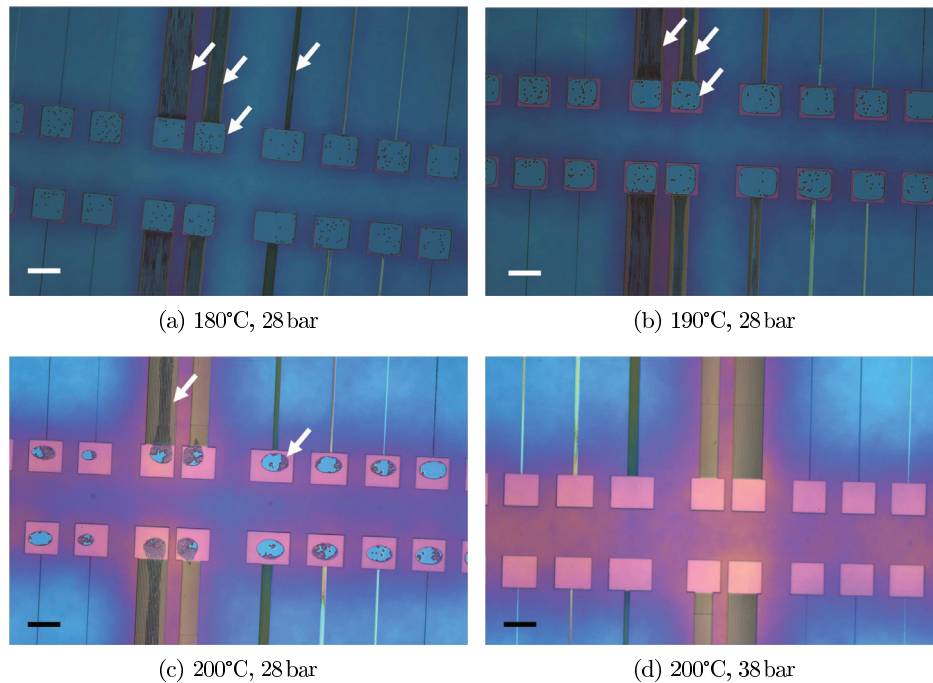


Abbildung 4.17: Lichtmikroskopische Aufnahmen von thermischen Imprints mit dem thermischen Lack mr-I8030 E und variierenden NIL-Parametern (Maßstabsbalken 200 μm)

beobachtete Füll-Charakteristik stimmt demnach mit den Erwartungen überein.

Der Lack mr-I8030 E hat eine höhere Glasübergangstemperatur als der zuvor beschriebene Lack mr-I 7030 E und benötigt eine entsprechend höhere Prägetemperatur. Bei 180°C und einem Druck von 28 bar wurden wiederum einzelne Linien defektarm geprägt, während die großen Quadrate nur am Rand mit Lack gefüllt waren (Abbildung 4.17 a). Ähnlich war das Ergebnis bei 190°C und 28 bar (Abbildung 4.17 b). Der gefüllte Rand der Quadrate wurde geringfügig breiter, durch die niedrigere Viskosität wurde die Fließgeschwindigkeit v_{NIL} erhöht und der Lack floß schneller in die Kavitäten. Bei 200°C und 28 bar wurden wiederum größere Bereiche mit Lack angefüllt, allerdings gab es noch immer Defekte durch unvollständig gefüllte Strukturen (Abbildung 4.17 c). Bei 200°C und einem nun erhöhten Druck von 38 bar wurden keine Defekte mehr beobachtet, alle Strukturen waren vollständig gefüllt (Abbildung 4.17 d). Auch in diesem Fall konnte die Qualität des thermischen Imprints durch Erhöhung der Temperatur und des Drucks erwartungsgemäß verbessert werden.

Neben der vollständigen Füllung der Strukturen ist bei der Nanoimprint Lithographie ebenfalls wichtig, dass eine möglichst dünne Restschicht zwischen den Strukturen bleibt. Dies ist besonders relevant, wenn die durch den Imprint-Prozess definierten Strukturen durch Ätzprozesse in das darunterliegende Substrat übertragen werden sollen. Durch Erhöhung von Temperatur, Druck oder Zeit konnte die Restschicht beim T-NIL nicht signifikant verdünnt werden. Eine deutliche Verkleinerung der Restschicht konnte durch eine dünnere Original-Schichtdicke erreicht werden. So konnte beispielsweise eine Restschicht von zunächst (243 ± 19) nm durch schnelleres Aufschleudern des Lacks auf (141 ± 4) nm und durch Aufschleudern von verdünntem Lack auf (74 ± 7) nm optimiert werden.

4.2.2 UV-basierte Nanoimprint Lithographie

Bei der UV-basierten Nanoimprint Lithographie wurde mit zwei verschiedenen Lacksystemen gearbeitet. Hier war die Verwendung von zusätzlichen adhäsionsvermittelnden Basislacken zwingend notwendig. Ohne Verwendung von Basislacken ließen sich die UV-Lacke nicht homogen auf die Silicium-Substrate aufschleudern. Außerdem wurde das Material beim Imprint großflächig abgerissen, wenn kein Adhäsionsvermittler vorhanden war. Als Basislacke konnten TI Prime, NXR-3020 oder reines PMMA verwendet werden. TI Prime (micro resist technology GmbH) ist ein titanhaltiger Haftvermittler, der nach dem Aufschleudern eine Dicke von nur wenigen Nanometern aufweist. NXR-3020 (Nanonex Corp.) bildet nach dem Aufschleudern und Ausbacken eine Schicht von 200 nm Dicke. NXR-3020 fördert einerseits die Adhäsion zwischen Substrat und UV-Lack und kann andererseits durch Lösungsmittel gelöst werden. So können auch die üblicherweise unlöslichen UV-Lacke zu Lift-Off-Zwecken eingesetzt werden. NXR-3020 kann mit Sauerstoff-Plasma geätzt werden. PMMA kann ähnlich wie NXR-3020 als Haftvermittler und als Lift-Off-Material verwendet werden. Hierfür wurde AR-P 639.04 (Allresist GmbH), eine Lösung von PMMA 50K in Ethylacetat mit einem Feststoffgehalt von 4%, benutzt. Nach der Prozessierung entsteht auf dem Substrat eine Schicht von etwa 120 nm Dicke. PMMA wird ebenfalls mit Sauerstoff-Plasma geätzt. Als UV-Lacke wurden NXR-2010 und mr-UVcur06 verwendet. NXR-2010 (Nanonex Corp.) wird aufgeschleudert und ohne Ausbacken weiter prozessiert. Standardmäßig wurde eine Schichtdicke von 100 nm verwendet. Da der Lack Silicium-Bestandteile enthält, muss mit fluorhaltigem Plasma geätzt werden (z.B. CF_4 oder CHF_3). Der UV-Lack mr-UVcur06 (micro resist technology) enthält keine anorganischen Bestandteile und lässt sich mit Sauerstoff-Plasma ätzen. Die Schichtdicke des verwendeten Lacks betrug 240 nm. Der UV-Lack mr-UVcur06 wurde in Kombination mit dem Basislack TI Prime eingesetzt. Bei der

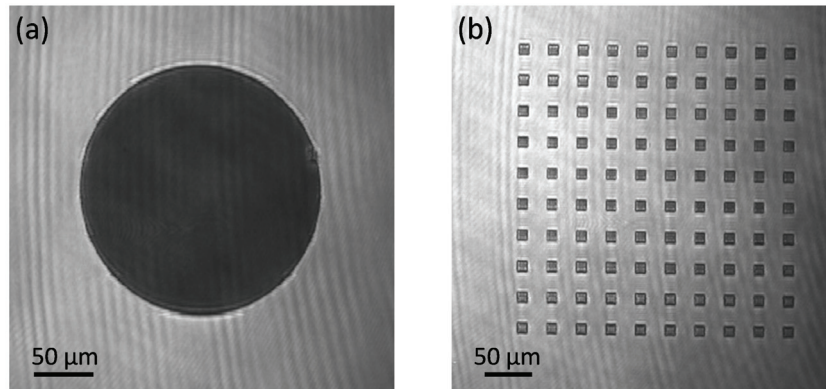


Abbildung 4.18: Ellipsometrische Aufnahme (a) einer kreisförmigen Kavität mit einem Durchmesser von $200\text{ }\mu\text{m}$ und (b) einem Feld von quadratischen Kavitäten mit Kantenlängen von jeweils $10\text{ }\mu\text{m}$

Verwendung von NXR-2010 als UV-Lack wurde wahlweise TI Prime, NXR-3020 oder PMMA als Basislack benutzt. Allgemein wurde festgestellt, dass die Adhäsion zu den Basislacken NXR-3020 und PMMA besser war als zu TI Prime.

Als Stempel wurden Quarz-Molds benutzt, die mit einer Monolage perfluorierter Moleküle als Antihafbeschichtung versehen waren. Unter Verwendung dieser Molds wurden einige generelle Aspekte der UV-NIL untersucht, wie z.B. Lackfluss und Restschicht. Untersuchungen zum Lackfluss wurden mit einem Mold durchgeführt, der hauptsächlich Strukturen im Mikrometer-Bereich enthielt (Abbildung C.1 im Anhang). Zudem wurde UV-NIL mit den zuvor erwähnten Polymerstempeln durchgeführt. Diese Versuche sind in den Abschnitten 4.2.3 bis 4.2.5 beschrieben.

Die UV-NIL-Prozesse wurden, ebenso wie die thermischen Prozesse, im Nanoimprint-Gerät NX-2000 unter Verwendung des Luftkissen-Prinzips durchgeführt. UV-NIL wurde stets bei Raumtemperatur durchgeführt. Der Prozess bestand im Wesentlichen aus den Schritten: Evakuierung, Prägung, UV-Belichtung und Belüftung. Bei der Prägung wird der Prägedruck angelegt. Während der Dauer dieses Schrittes fließt der Precursor in die Kavitäten des Molds. Im anschließenden Prozess-Schritt wird der angelegte Druck aufrecht erhalten. Gleichzeitig findet UV-Belichtung statt und der Lack wird gehärtet. Die UV-Belichtung wurde üblicherweise für einige Minuten durchgeführt, so dass der Lack vollständig gehärtet wurde.

Einer der Vorteile der UV-NIL ist die Verwendung eines flüssigen Precursors als Lack. Dieser hat im Allgemeinen eine niedrige Viskosität. Somit wird eine hohe Fließge-

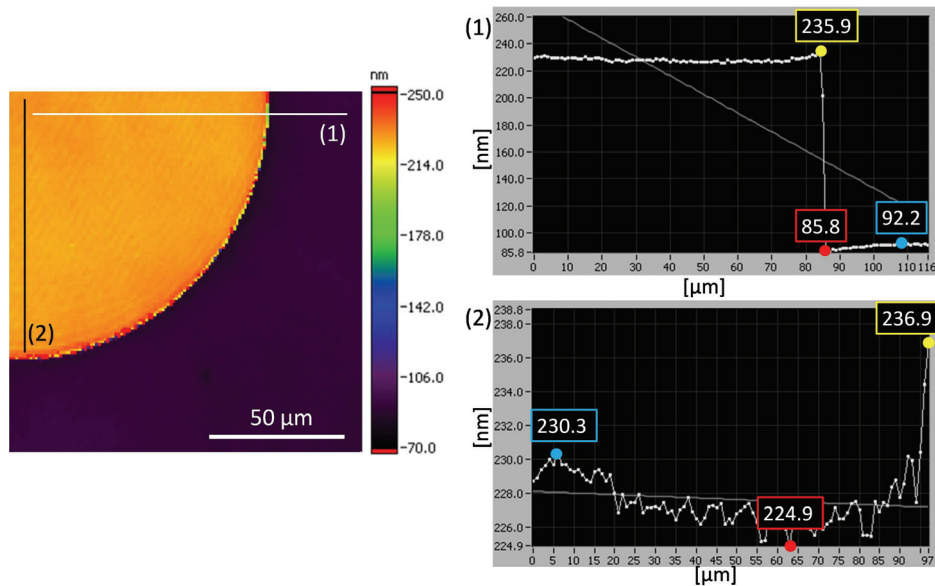


Abbildung 4.19: Zweidimensionale Abbildung der ellipsometrisch ermittelten Lackschichtdicke eines geprägten, erhabenen Kreises mit einem Durchmesser von 100 µm

schwindigkeit und damit eine zügige Füllung der Kavitäten erwartet. In der Tat konnte festgestellt werden, dass bei ausreichend vorhandenem Lack eine schnelle Füllung der Hohlräume erfolgte. Selbst Kavitäten mit Durchmessern von 200 µm und einer Tiefe von 150 nm konnten in einer Prägezeit von nur 5 s vollständig gefüllt werden (Abbildung 4.18 a). Auch Felder bestehend aus vertieften Quadraten mit Kantenlängen von 10 µm und ebenfalls etwa 150 nm Tiefe konnten innerhalb von 5 s geprägt werden (Abbildung 4.18 b). Es konnte jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass während der anschließenden UV-Belichtung zunächst noch weitere Verschiebung des Lacks stattfand.

Mit Hilfe der Ellipsometrie konnte die laterale Lackdickenverteilung bestimmt werden. Dazu wurde ein *Mapping* der Proben durchgeführt. Dabei wird die Schichtdicke jedes einzelnen Bildpunktes berechnet und in einem Höhenbild wiedergegeben. Die Grenze zwischen Substrat und Lack befindet sich dabei auf dem Niveau 0. Für diese Versuche wurde mit TI Prime als Basislack und NXR-2010 als UV-Lack gearbeitet. Die Anfangsschichtdicke des NXR-2010 betrug etwa 90 nm. Die dünne Schicht des TI Prime konnte bei der ellipsometrischen Lackdickenbestimmung vernachlässigt werden. Als Brechungsindex des Lacks wurde ein zuvor ermittelter Wert von 1.49 verwendet. Ein so ermitteltes Höhenbild ist in Abbildung 4.19 links dargestellt. Hier wurde das Mapping repräsentativ für einen Ausschnitt der kreisförmigen Kavi-

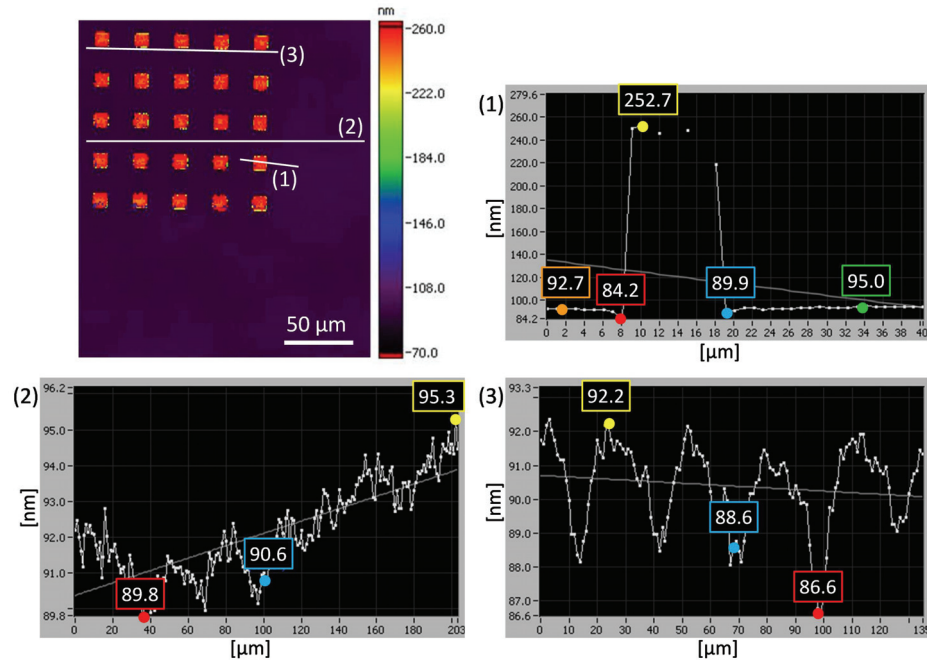


Abbildung 4.20: Zweidimensionale Abbildung der ellipsometrisch ermittelten Lackschichtdicke von geprägten, erhabenen Quadraten mit Kantenlängen von 10 µm

tät (Durchmesser 200 µm) durchgeführt. Im Bereich des Kreises betrug die Lackhöhe etwa 230 nm, in der Umgebung etwa 90 nm. Die Differenz von etwa 140 nm stimmt hinreichend mit der Strukturtiefe auf dem Mold von etwa 150 nm überein. Zur näheren Betrachtung wurden Querschnitte des Höhenbildes analysiert. Die Querschnittslinie 1 wurde über die Strukturkante gelegt. Die Struktur war insgesamt sauber definiert. In der Nähe der Kante kam es sowohl innerhalb als auch außerhalb des Kreises zu Randeffekten. Außerhalb des Kreises war im Randbereich eine Vertiefung zu beobachten. Die Lackdicke wurde unmittelbar neben der Struktur zu 86 nm bestimmt. Ab einer Entfernung von etwa 15 µm betrug die Lackdicke 92 nm. Diese Differenz von einigen Nanometern wurde anhand mehrerer Querschnittslinien in entsprechenden Bereichen bestätigt. Auch innerhalb des Kreises war eine geringe Inhomogenität der Lackhöhe zu beobachten (Querschnitt 2). Am äußersten Rand wurde ein Peak mit einer Höhe von 236 nm gemessen. Zur Mitte hin war die Dicke mit 225 bis 230 nm geringer und größtenteils gleichmäßig. Ein solches Lackprofil, mehr oder weniger ausgeprägt, ist typisch für die Nanoimprint Lithographie. Während des Füllvorgangs bilden sich innerhalb breiter Kavitäten zunächst Peaks am Rand der Struktur. Außerhalb des Hohlraums kommt es am Rand der Struktur zu einem Minimum der Lackdicke, da von dort der Lack in die Kavität gedrückt wird. Das Nachfließen des Lacks aus der

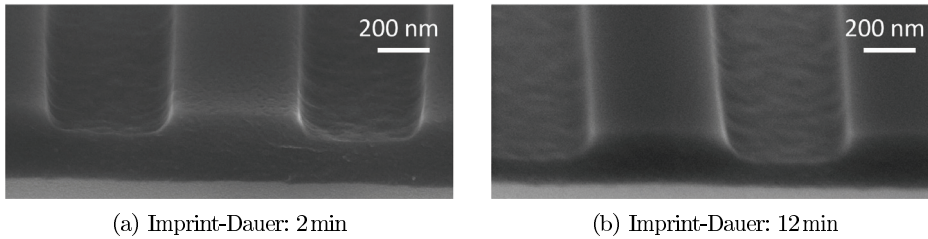


Abbildung 4.21: REM-Aufnahmen von Bruchkanten von Strukturen, die mit UV-NIL unterschiedlich lange geprägt wurden (Betrachtungswinkel: 60°)

Umgebung geschieht nur bedingt. Im vorliegenden Fall waren die Inhomogenitäten der Lackdicke mit Werten von 5 bis 10 nm sehr gering im Vergleich zur Differenz zwischen den Niveaus von Struktur und Umgebung (140 nm). Es ist anzunehmen, dass der definierte topographische Kontrast für nachfolgende Schritte hinreichend gut ist.

Auch geprägte Felder, bestehend aus Quadraten mit Seitenlängen von 10 μm , wurden mit Hilfe des Ellipsometer-Mappings näher untersucht. In Abbildung 4.20 links oben ist das entsprechende Höhenbild abgebildet. Die Bereiche innerhalb der Quadrate waren erhöht und etwa 245 nm dick, während die Restschichtdicke in der Umgebung wieder rund 90 nm betrug (Querschnitt 1). Die Differenz von 155 nm passte wieder in etwa mit der zuvor bestimmten Strukturtiefe von 150 nm auf dem Mold zusammen. Die Verteilung des Lacks innerhalb der Quadrate war nicht eindeutig zu bestimmen, da wegen der kleineren Fläche jeweils nur wenige Bildpunkte vorhanden waren. Außerhalb der Strukturen waren wieder die minimalen Lackdicken in unmittelbarer Nähe des Randes zu finden. In diesem Fall war außerhalb des Quadrats eine gleichmäßige Lackdicke bereits in einer Entfernung von 2 bis 3 μm vom Rand erreicht. Da in dem Fall der Quadrate ein kleineres Lackvolumen verschoben werden musste als bei der kreisförmigen Struktur, wurden die Inhomogenitäten besser ausgeglichen. Betrachtete man die Restschichtdicke innerhalb des Feldes und außerhalb des Feldes (Querschnitt 2), wurde klar, dass diese ein ansteigendes Profil aufwies. Innerhalb des Feldes betrug die Dicke des Residual Layers 89 bis 92 nm und stieg außerhalb des Feldes bis auf 95 nm an. Die Abweichung der Lackdicke in direkter Nachbarschaft der Kavitäten lässt sich besonders gut an Querschnitt 3 beobachten. Jeweils in der Nähe der fünf quadratischen Strukturen betrug die Lackhöhe im Schnitt 88 nm. In den Bereichen zwischen den Strukturen wurde die Lackdicke zu 92 nm bestimmt. Ähnlich wie bei der oben beschriebenen Kreisstruktur waren auch hier die Inhomogenitäten sowohl innerhalb als auch außerhalb der Quadrate mit Differenzen unterhalb von 10 nm so gering, dass dadurch keine Beeinträchtigung nachfolgender Schritte zu erwarten ist.

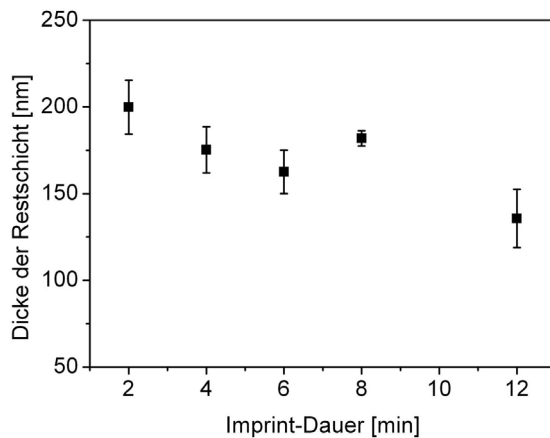


Abbildung 4.22: Abhängigkeit der Restschichtdicke von der Prägedauer bei UV-NIL-Versuchen

Auch bei der UV-NIL ist es von Vorteil, eine möglichst dünne Restschicht zu erhalten. Zunächst wurde versucht, die Restschicht durch Erhöhung der Imprint-Zeit zu verringern. Versuche hierzu wurden mit TI Prime als Basislack und mr-UVcur06 als UV-Lack durchgeführt. Die Schichtdicke des aufgeschleuderten und ausgebackenen Lacks vor dem Imprint betrug 240 nm. Die Prägedauer wurde zwischen 2 und 12 min variiert und die Restschicht mittels REM gemessen. Dazu wurden die Proben quer zu den verlaufenden Strukturen gebrochen und unter einem Betrachtungswinkel von 60° analysiert.

In Abbildung 4.21 sind entsprechende REM-Aufnahmen von Bruchkanten zu sehen. Die geprägten Strukturen waren gut definiert. Die Lücken wurden vollständig aufgefüllt. Der strukturierte UV-Lack grenzte direkt an das Silicium-Substrat an. Der dünne Basislack konnte erwartungsgemäß nicht als separate Schicht abgebildet werden. Die unterschiedlich dicken Restschichten bei 2 min und bei 12 min Prägezeit waren deutlich zu erkennen.

Sämtliche Bruchkanten wurden vermessen und die Restschichtdicke wurde in Abhängigkeit der Prägedauer analysiert (Abbildung 4.22). Es konnte ein Trend von Verdünnung der Restschicht bei Erhöhung der Imprint-Zeit beobachtet werden. Die Restschichtdicke konnte von 200 nm bei 2 min Prägedauer auf etwas unter 150 nm bei 12 min Prägedauer herabgesetzt werden. Zwischen 6 und 8 min Imprint-Zeit wurde ein Sprung beobachtet. Dieser war wahrscheinlich durch die Notwendigkeit eines geteilten Imprint-Prozesses bei Prägedauern über 6 min bedingt. Durch eine technische Beschränkung war es nicht möglich, eine Prägedauer von mehr als 6 min einzustellen. Längere Imprint-Zeiten konnten nur durch einen mehrstufigen Prozess erlangt werden. Eine Prozesszeit von über 6 min bedeutet also, dass zunächst Mold und Substrat für eine bestimmte Zeit zusammengepresst wurden. Anschließend wurde die Kammer

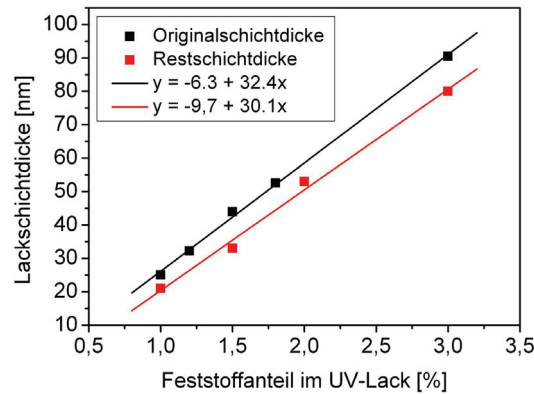


Abbildung 4.23: Abhängigkeit der Originalschichtdicke und der Restschichtdicke vom Feststoffanteil im UV-Lack

belüftet und in einem neuen Prozess wieder evakuiert und ein zweiter Druckprozess gestartet. Unmittelbar danach wurde die UV-Belichtung durchgeführt. Es ist anzunehmen, dass bei diesem aufgeteilten Prozess die Verringerung der Restschicht nicht optimal funktionierte, da zwischen den Prozessen eine Relaxation des Systems stattfinden konnte.

Eine weitere Möglichkeit, die Restschichtdicke zu verringern, ist eine Reduktion der Anfangsschichtdicke des Lacks. Dies ließ sich durch Verdünnung des UV-Lacks erreichen. Diese Experimente wurden mit dem Lacksystem bestehend aus TI Prime und NXR-2010 durchgeführt. Der Feststoffanteil des Lacks wurde zwischen 3 und 1 % variiert. Die Originalschichtdicken wurden mittels Ellipsometrie bestimmt, während die Restschichtdicken zwischen den Strukturen durch Auswertung von REM-Aufnahmen ermittelt wurden. Die Originalschichtdicke des aufgeschleuderten Lacks lag bei einem Feststoffanteil von 3 % bei etwa 90 nm. Durch Verdünnung auf einen Feststoffanteil von schließlich 1 % konnte die Schichtdicke auf bis zu 25 nm reduziert werden. Entsprechend wurden auch die Restschichtdicken reduziert von 80 nm auf 20 nm. Es fiel auf, dass Originalschichtdicke und Restschichtdicke gleichermaßen mit sinkendem Feststoffanteil des Lacks verringert wurden. Die Differenz zwischen Original- und Restschichtdicke blieb annähernd konstant und betrug 5 bis 10 nm. Dieser Differenzwert war charakteristisch für das verwendete Stempeldesign. Für ein verändertes Muster ist mit einer veränderten Differenz zwischen Original- und Restschichtdicke zu rechnen. Für abnehmenden Feststoffanteil wurde die Differenz tendenziell etwas geringer. Dies ist damit zu erklären, dass bei sehr dünner Lackschicht das Fließen des Lacks eingeschränkt ist. Da Lack in der Nähe des Substrats nicht verschoben wird, kommt es in verengten Bereichen zu erschwertem Lackfluss.

4.2.3 Weiche UV-basierte Nanoimprint Lithographie

Die weiche UV-NIL mit Polymeren als Mold-Materialien ist eine kosteneffiziente Alternative zur Strukturierung mit harten Stempeln. Die in Abschnitt 4.1.4 vorgestellten Polymere Surlyn, Fluon und PFPE wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit als Stempelmateriale zum Imprint eingesetzt. Da die Youngschen Moduln von Polymeren, die zur UV-NIL eingesetzt werden, um 2 bis 5 Größenordnungen niedriger liegen als die der klassischen Mold-Materialien, wie Silicium oder Quarz, spricht man von weicher UV-NIL (*Soft UV-NIL*). Einerseits wurden die Thermoplasten Surlyn und Fluon verwendet, die mit E-Moduln von mehreren Hundert MPa vielversprechend für eine hohe Strukturtreue bei der Soft UV-NIL sind. Andererseits wurde PFPE als elastomeres Material mit E-Moduln im einstelligen MPa-Bereich verwendet, um speziell die Leistungsfähigkeit von weichen Molds bei der Nanostrukturierung näher zu untersuchen.



Abbildung 4.24: (Zwischen-) Produkte des Soft NIL-Prozesses: (a) Master, (b) Mold und (c) Imprint

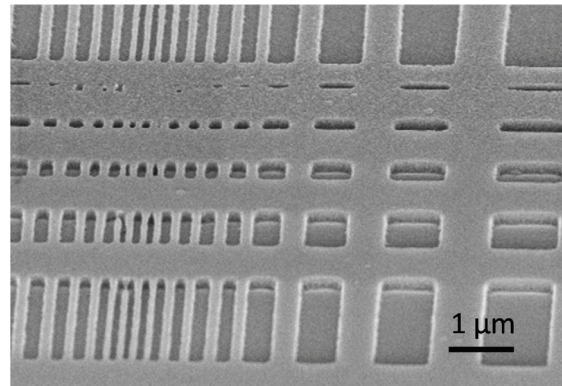
Allgemein besteht ein Soft NIL-Prozess aus drei (Zwischen-) Produkten: Master, Mold und Imprint (Abbildung 4.24). Da der Mold ein Negativabdruck des Masters ist und der Imprint wiederum ein Negativabdruck des Molds, sollte der Imprint idealerweise eine exakte Kopie des Masters sein. Durch Untersuchung der Proben zwischen den einzelnen Schritten und Vergleich korrespondierender Strukturen konnten im Folgenden Aussagen über Strukturierungseigenschaften der weichen Stempelmateriale getroffen werden.

4.2.4 Weiche UV-basierte Nanoimprint Lithographie mit steifen Polymermaterialien

Die Thermoplasten Surlyn und Fluon bieten mit E-Moduln von 190 bzw. 800 MPa eine hohe mechanische Integrität im Vergleich zu typischen Elastomeren. Diese steifen Polymermaterialien erscheinen deshalb gut geeignet für hochauflösende Nanoimprint Lithographie.

Zum Imprint wurde der UV-Lack NXR-2010 bei Verwendung von Surlyn-Stempeln und mr-UVcur06 bei Verwendung von Fluon-Stempeln eingesetzt. Versuchte man

Abbildung 4.25: Überblick über einen Imprint mit einem Surlyn-Stempel (Betrachtung unter einem Winkel von 60°)



mr-UVcur06 mit Surlyn-Stempeln zu strukturieren, resultierte dies in großflächigem Lackabriss. Das Material Surlyn, das keine extrem niedrige Oberflächenenergie besitzt, benötigt ein Lacksystem, das eine größere Adhäsion zur Probenoberfläche hat. Die Kombination von NXR-Lack-System, bestehend aus UV-Lack und PMMA-basiertem Basislack, und Surlyn ließ sich gut verwenden. Es kam nicht zum Lackabriss. Für die Verwendung von Fluon-Stempeln war das NXR-System allerdings unbrauchbar, da es nicht möglich war, Strukturen zu definieren. Möglicherweise wurde das Fluon-Material von Bestandteilen des Lacks angegriffen. Unter Verwendung des mr-Lack-Systems konnten Fluon-Molds eingesetzt werden. Da Fluon eine sehr niedrige Oberflächenenergie besitzt, kam es nicht zum Lackabriss.

Die steifen Polymerstempel wurden von Stempelformen durch Heißprägen abgeformt, wie in Abschnitt 4.1.4 beschrieben, und zum Imprint verwendet. Je nach Stempelform konnten sowohl Polymerstempel mit erhabenen Strukturen als auch solche mit vertieft liegenden Strukturen hergestellt werden. Es wurde versucht, besonders anspruchsvolle Muster mit Hilfe der steifen Polymerstempel zu erzeugen, um deren Strukturierungsfähigkeiten zu testen. Dazu zählten Designs mit langen schmalen Linien mit Strukturbreiten im Bereich von 70 nm mit ebensolchen Abständen zueinander. Außerdem wurden mit Hilfe der Si/HSQ-Master hochaufgelöste Stempel abgeformt, die Strukturen im Bereich von 30 nm aufwiesen.

Die abgeformten Stempel wurden zum Imprint mit einem Prozessdruck von 38 bar eingesetzt. Eine Übersicht über einen Imprint mit einem Surlyn-Stempel gibt Abbildung 4.25. Strukturen mit Ausdehnungen von 1 μm bis in den sub-100 nm-Bereich hinein konnten geprägt werden. Auch die Linien mit einem großen Verhältnis von Länge zu Breite waren separiert vorhanden.

Um die Strukturierungsfähigkeiten der Materialien Surlyn und Fluon zu quantifizieren, wurden die Zwischen- und Endprodukte mehrerer Druckprozesse untersucht.

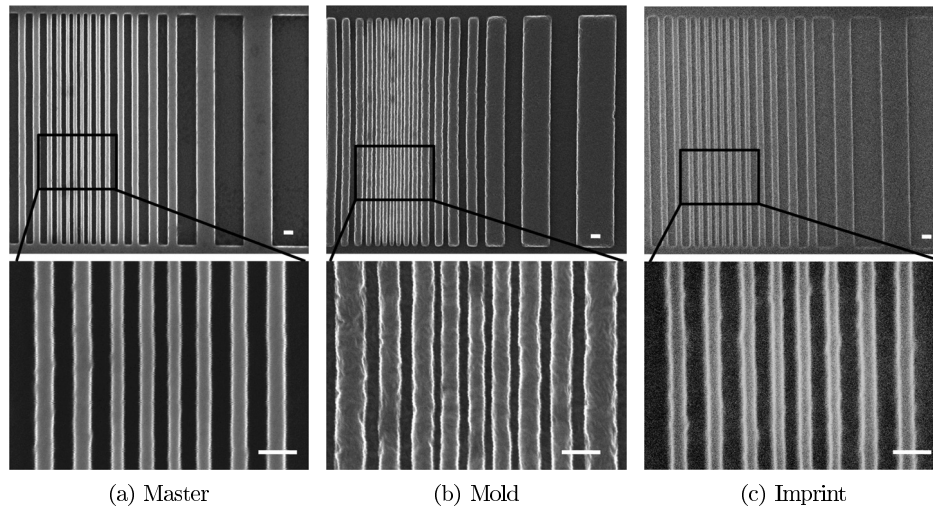


Abbildung 4.26: Korrespondierende REM-Aufnahmen von Master, Mold und Imprint von langen schmalen Linien mit Strukturbreiten ab 70 nm; Maßstabsbalken entsprechen jeweils 200 nm

Zusammengehörende Master, Molds und Imprints wurden jeweils elektronenmikroskopisch charakterisiert und die gemessenen Strukturbreiten verglichen. Dies wurde mit dem Design der langen schmalen Linien ebenso durchgeführt wie mit dem Design der 30 nm-Strukturen. Korrespondierende REM-Aufnahmen von Master, Mold und Imprint der beiden Designs sind in den Abbildungen 4.26 und 4.27 zu sehen.

Die Strukturbreiten wurden durch systematische Bildanalyse der REM-Aufnahmen ermittelt. Dazu wurde jede einzelne Scan-Linie der Aufnahme ausgewertet. Die Breite einer Struktur setzte sich aus dem Mittelwert aller Scan-Linien zusammen. Als Fehlerwert wurde die Standardabweichung benutzt. Die ermittelten Ergebnisse sind in Tabelle 4.5 aufgelistet. Die ersten fünf Zeilen enthalten Messwerte der Proben mit langen, dichten Linien verschiedener Breite, die in Abbildung 4.26 dargestellt sind. Die Strukturen waren auf dem Master und dem Imprint vertieft, auf dem Mold erhaben. Die letzte Zeile (fettgedruckt) beinhaltet die Werte der 30 nm-Strukturen. Diese waren auf dem Master und dem Imprint erhaben und entsprechend vertieft auf dem Mold.

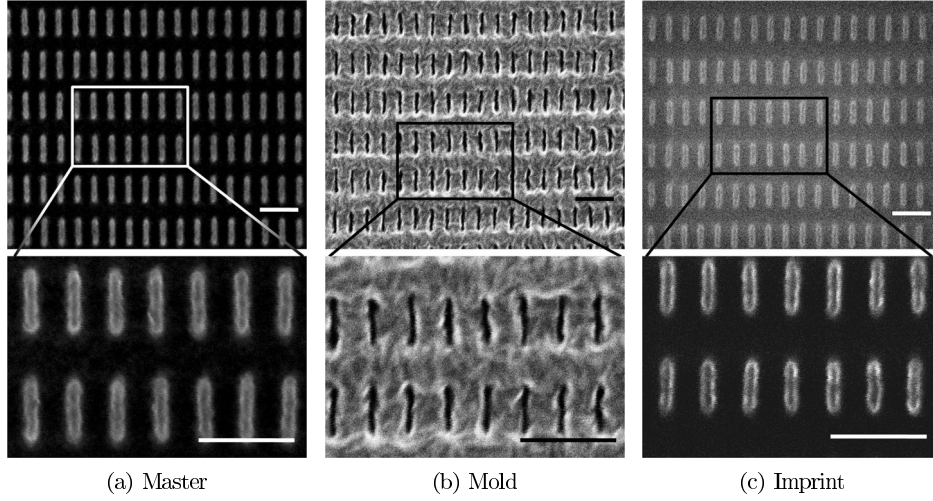


Abbildung 4.27: Korrespondierende REM-Aufnahmen von Master, Mold und Imprint mit Strukturbreiten von etwa 30 nm; Maßstabsbalken entsprechen jeweils 200 nm

Tabelle 4.5: Gemessene Strukturbreiten für Master, Mold und Imprint für Prozesse mit Fluon und Surlyn als Stempelmaterialien

Prozess mit Surlyn			Prozess mit Fluon		
Strukturbreite [nm] gemessen auf			Strukturbreite [nm] gemessen auf		
Master	Mold	Imprint	Master	Mold	Imprint
94±3	114±3	104±6	138±3	n.a.	119±5
75±2	98±3	80±6	92±3	n.a.	86±4
66±2	88±4	70±6	67±2	n.a.	73±5
75±2	98±3	79±6	93±2	n.a.	92±4
94±3	114±3	103±6	139±2	n.a.	130±4
36±3	16±3	33±4	36±3	n.a.	41±5

Vergleicht man die entsprechenden Werte für Master, Mold und Imprint, so fällt auf, dass Master und Mold voneinander abweichen. Grund dafür ist die Beschichtung des Molds mit einer dünnen metallischen Schicht. Diese war nötig für die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der dielektrischen Mold-Materialien. Ohne Verwendung einer solchen Schicht kam es zu Aufladungen, da die Elektronen im nichtleitenden Polymermaterial nicht abtransportiert werden konnten. Die Molds wurden mit einer etwa 5 nm dicken Platinschicht beschichtet. Durch diese Beschichtung wurden die Strukturbreiten erwartungsgemäß verändert. Erhabene Strukturen auf dem Mold

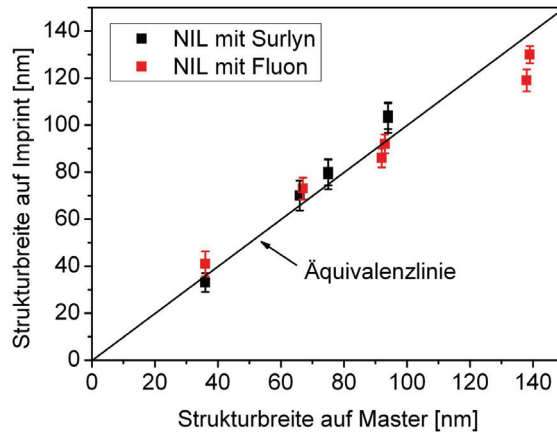


Abbildung 4.28: Diagramm zur Übereinstimmung von Strukturbreiten auf dem Imprint mit entsprechenden Strukturbreiten auf dem Master

erscheinen verbreitert und vertieft liegende Strukturen erscheinen schmaler. Bei der Verwendung von Fluon wurde bei REM-Messungen trotz metallischer Beschichtung eine starke Verzerrung des Plastomers beobachtet (siehe Abschnitt 4.1.4). Eine systematische Vermessung der Strukturen auf Fluon-Molds konnte daher nicht durchgeführt werden. Die entsprechenden Werte sind in Tabelle 4.5 als nicht verfügbar (n.a., *not available*) angegeben.

Betrachtet man die Werte von Master und Imprint im Vergleich, lässt sich eine gute Übereinstimmung feststellen. Die Strukturbreiten wurden gut repliziert. Lediglich die Fehlerwerte der Imprint-Strukturen waren höher als die der Master-Strukturen.

In Abbildung 4.28 sind die gemessenen Ergebnisse graphisch dargestellt. Die Breiten der geprägten Strukturen (auf dem Imprint) wurden in Abhängigkeit der entsprechenden Master-Strukturbreiten aufgetragen. Diese sollten bei einem idealen Prozess identisch sein und somit auf der eingezeichneten Äquivalenzlinie liegen. Werte, die oberhalb dieser Linie liegen, zeigen eine Strukturverbreiterung an; Werte unterhalb davon lassen eine Strukturverkleinerung erkennen. Die gemessenen Werte für die Imprints mit Surlyn und Fluon befinden sich in unmittelbarer Nähe der Äquivalenzlinie. Das bestätigt noch einmal graphisch, dass die Strukturen auf dem Imprint mit den Strukturen auf dem Master übereinstimmen.

Zusammenfassend wurde festgestellt, dass die verwendeten steifen Polymermaterialien gut zum Nanoimprint geeignet waren. Auch anspruchsvolle Strukturen wie lange, dichte Linien im Bereich von etwa 70 nm und hochaufgelöste Strukturen im Bereich von etwa 30 nm konnten mit Erhalt der originalen Strukturbreite geprägt werden. Selbst der hohe angelegte Druck von 38 bar führte nicht zu signifikanter Deformation der Strukturen.

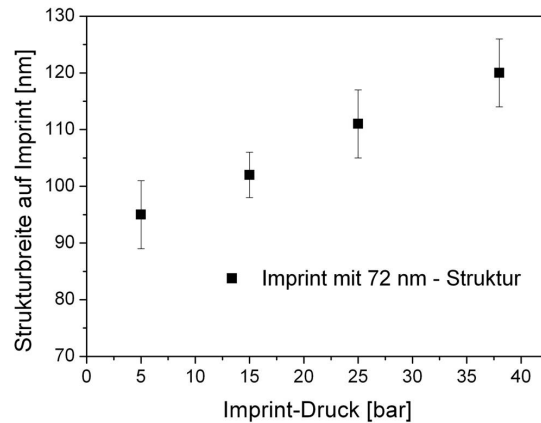


Abbildung 4.29: Abhängigkeit der geprägten Strukturbreite vom angelegten Druck

4.2.5 Deformation von Nanostrukturen auf weichen Polymerstempeln beim Soft UV-NIL

Bei der Verwendung von Polymerstempeln für die Nanoimprint Lithographie kann die mechanische Deformierbarkeit der weichen Stempel problematisch sein. Durch Verformung der Stempelstrukturen kann der Erfolg des Imprints gefährdet sein. Um Deformationseffekte bei der Soft UV-NIL näher zu untersuchen, wurde mit weichen, elastomeren Stempeln gearbeitet. PFPE, ein Polymermaterial, bei dem sich der Elastizitätsmodul im Bereich zwischen 1.8 und 6.2 MPa einstellen ließ, erschien dafür geeignet. In der Vergangenheit konnte gezeigt werden, dass dieses Material eine bessere Eignung zur Verwendung in der Nanostrukturierung besitzt als PDMS, obwohl die E-Moduln sich in der gleichen Größenordnung bewegen.

Für Imprints mit PFPE wurde ein Lacksystem bestehend aus 200 nm dickem NXR-3020 als Basislack und etwa 100 nm dickem NXR-2010 als UV-Lack verwendet. Der Nanoimprint-Prozess fand bei einem Druck von 38 bar statt. Bei NIL-Prozessen mit harten Molds sind Drücke in dieser Größenordnung üblich, da sie eine hohe Imprint-Qualität gewährleisten [15, 16]. Soft UV-NIL mit weichen Polymerstempeln wie PDMS wird meist bei niedrigeren Drücken unterhalb 1 bar durchgeführt um Deformationen zu vermeiden [31, 131]. Mit steigendem Druck nimmt die Deformation der weichen Materialien zu [31]. Das ließ sich auch beim Imprint mit einem PFPE-Stempel beobachten (Abbildung 4.29). Es wurde mit 5, 15, 25 und 38 bar geprägt und die Breite einer Linie auf dem Imprint gemessen, deren Breite auf dem Master 72 nm betrug. Auf dem Imprint war die entsprechende Linie signifikant verbreitert, wobei die Deformation mit steigendem Druck zunahm. Für die folgenden Versuche wurde der Maximaldruck von 38 bar gewählt, um Deformationseffekte zu verstärken und somit

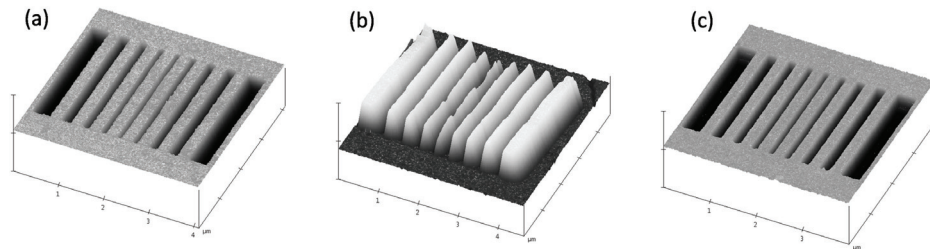


Abbildung 4.30: Äquivalente Bereiche auf (a) Master, (b) Mold und (c) Imprint (gemessen mit Rasterkraftmikroskopie)

besser untersuchen zu können.

Wieder wurden die Zwischen- und Endprodukte des weichen UV-NIL-Prozesses analysiert. Beispiele für Stempelform, abgeformten PFPE-Stempel und damit erzeugten Imprint sind in Abbildung 4.30 dargestellt. Master und Imprint zeigen Gräben, während der Stempel entsprechende Erhebungen aufweist. Die Stempelstrukturen sind separiert und aufrechtstehend. Die benutzte Stempelform enthielt eine Reihe von Gräben mit variierenden Breiten (etwa 70 - 150 nm), die einen konstanten Abstand von 300 nm zueinander hatten (Abbildung 4.31 a). Dieses Muster der vereinzelt Linien wird als Design 1 bezeichnet. Die einzelnen Strukturen sind in Abbildung 4.31 nummeriert von 1 bis 5. Das Design ist symmetrisch. Zentral auf der Stempelform befindet sich die dünnste Linie (Nr. 3) mit einer Breite von etwa 70 nm. Rechts und links daneben sind die Gräben Nr. 2 und 4 mit Breiten von etwa 95 nm zu finden. Ganz außen, bezeichnet mit Nr. 1 bzw. 5, befinden sich Strukturen mit Breiten im Bereich von 145 nm.

In Abbildung 4.31 b ist ein entsprechender Imprint, durchgeführt mit einem Standard-PFPE-Stempel, dargestellt. Die korrespondierenden Strukturen sind wieder mit den Nummern 1 bis 5 versehen. Bei genauem Vergleich von Master und Imprint (Abbildung 4.31) wurde deutlich, dass eine Aufweitung der Strukturen stattgefunden hat. Die Ergebnisse der detaillierten Analyse von Imprints, die mit Standard-PFPE (1:0) durchgeführt wurden, werden in Tabelle 4.6 mit den Werten des originalen Masters und des entsprechenden Molds verglichen. Die Breiten $b(1)$, $b(2)$, etc. korrespondieren mit den Bezeichnungen in Abbildung 4.31. Die gemessenen Werte von Master und Mold stimmten innerhalb der Fehlertoleranzen überein. Die geprägten Strukturen (Imprint) waren in allen Fällen signifikant breiter als die Originalstrukturen auf dem Master. Da die abgeformten Mold-Strukturen keine derartigen Deformationen aufwiesen, musste die Verbreiterung während des Imprint-Prozesses stattgefunden haben. Auffallend war, dass die absolute Aufweitung für alle geprägten Strukturen, unabhängig von deren Breite, 50 bis 60 nm betrug.

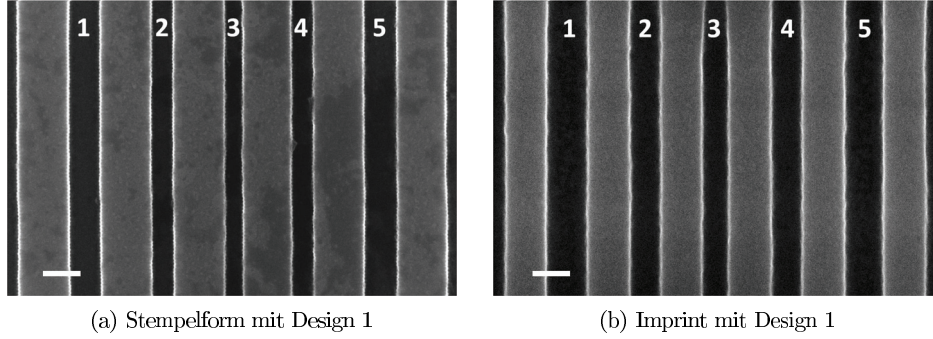


Abbildung 4.31: REM-Aufnahmen (a) eines Masters und (b) eines Imprints, durchgeführt mit einem PFPE 1:0-Stempel, mit Design 1; Maßstabsbalken entsprechen jeweils 200 nm

Tabelle 4.6: Gemessene Breiten b der Gräben 1, 2, 3, etc. auf Master, Mold und Imprint, durchgeführt mit PFPE 1:0-Stempeln und Design 1

	$b(1)$	$b(2)$	$b(3)$	$b(4)$	$b(5)$
	[nm]	[nm]	[nm]	[nm]	[nm]
Master	146 ± 7	95 ± 3	72 ± 6	96 ± 4	143 ± 4
PFPE 1:0-Mold	155 ± 5	94 ± 8	80 ± 7	93 ± 6	137 ± 5
Imprint mit PFPE 1:0	202 ± 5	149 ± 6	124 ± 6	148 ± 6	197 ± 9

Die zusammengefassten Ergebnisse aller PFPE-Imprints sind in Abbildung 4.32 graphisch dargestellt. Die gemessenen Strukturbreiten auf den Imprint-Proben sind in Abhängigkeit der E-Moduln der entsprechenden PFPE-Stempel aufgetragen. Im Diagramm sind außerdem die Originalwerte der Linienbreite auf der Stempelform eingetragen (Werte bei $x = 0$). Es wurde deutlich, dass die Strukturbreiten für alle Imprints signifikant vergrößert waren gegenüber den Originalwerten. Die weichen Stempelstrukturen wurden offenbar bei dem hohen Druck von 38 bar zusammengepresst und verbreitert. Die Tiefe der geprägten Strukturen wurde mittels AFM ermittelt und betrug (96.1 ± 0.5) nm. Das ist ein deutlicher Unterschied zur Originaltiefe von 108 nm, die bei der Stempelform gemessen wurde. Das weist ebenfalls darauf hin, dass die Stempelstrukturen während des Imprints zusammengedrückt wurden. Die Variation des E-Moduls im Bereich von 1.8 bis 6.2 führte nicht zu einer signifikanten Beeinflussung der geprägten Linienbreite. Die Abweichung der Werte, die mit verschiedenen harten PFPE-Stempeln erzeugt wurden, bewegte sich innerhalb der Fehlerbereiche. Die Variation des E-Moduls innerhalb einer Größenordnung führte somit nicht zu signifikanter Veränderung der Deformation. Eine deutlich größere Änderung des E-Moduls wäre erforderlich, um die Deformation signifikant zu verringern. Beispielsweise

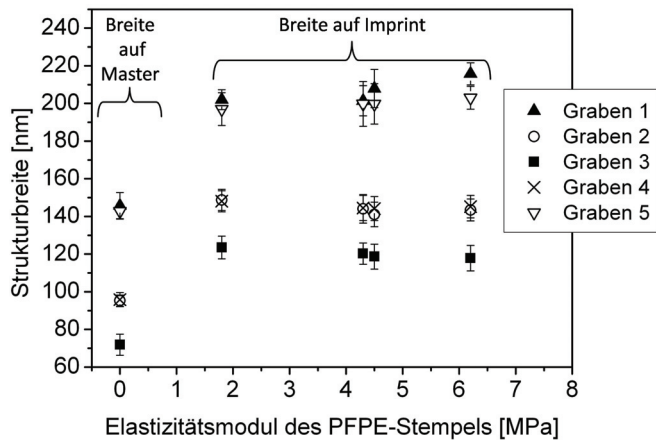


Abbildung 4.32: Abhängigkeit der Strukturbreiten auf dem Imprint vom Elastizitätsmodul des verwendeten PFPE-Stempels (ganz links: Strukturbreiten der entsprechenden Gräben auf dem Master)

hat Surlyn mit 190 MPa einen um zwei Größenordnungen höheren Youngschen Modul als PFPE und zeigte nahezu keine Deformationen bei Imprints mit ebenfalls 38 bar (siehe Abschnitt 4.2.4).

Um die Empfindlichkeit der unterschiedlichen Strukturen zu untersuchen, wurde ein Deformationsfaktor eingeführt. Der Deformationsfaktor wurde definiert als Verhältnis zwischen Breite einer bestimmten Struktur auf dem Imprint und Breite der entsprechenden Struktur auf der Stempelform. Dieser Faktor ist ein Maß für die relative Veränderung der Strukturbreite während des Imprint-Prozesses. In Tabelle 4.7 sind die Deformationsfaktoren der einzelnen Linien für Imprints mit Standard-PFPE aufgelistet. Eine klare Abhängigkeit des Deformationsfaktors von der Strukturgröße war zu beobachten. Während die kleinsten verfügbaren Strukturen mit Breiten von etwa 70 nm eine Aufweitung mit dem Faktor 1.7 erfuhren, war dieser Effekt für größere Strukturen deutlich geringer. Die größten gemessenen Strukturen (auf der Stempelform zwischen 140 und 150 nm) wurden während des Imprints ebenfalls verbreitert, jedoch lediglich um einen Faktor von 1.4. Kleinere Strukturen waren also stärker betroffen von Deformationen als große Strukturen. Demnach benötigen kleine Strukturen eine bessere Prozessoptimierung. Dieses Ergebnis bestätigt die stärkere Empfindlichkeit bei kleinerer Strukturgröße gegenüber Deformation, wie von Carrillo et al. [41] theoretisch vorhergesagt.

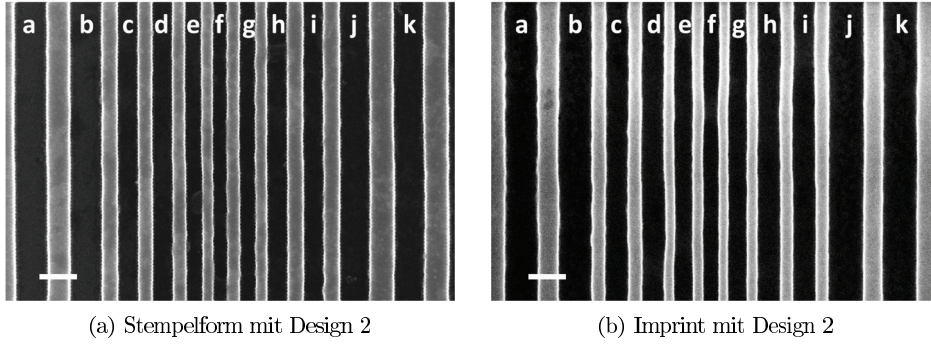


Abbildung 4.33: REM-Aufnahmen (a) eines Masters und (b) eines Imprints, durchgeführt mit einem PFPE 1:0-Stempel, mit Design 2; Maßstabsbalken entsprechen jeweils 200 nm

Tabelle 4.7: Deformationsfaktoren für verschiedene Strukturbreiten beim Imprint mit PFPE 1:0-Stempeln

	Linie 1	Linie 2	Linie 3	Linie 4	Linie 5
Struktur auf Master	146 ± 7	95 ± 3	72 ± 6	96 ± 4	143 ± 4
Deformationsfaktor	1.39 ± 0.08	1.56 ± 0.08	1.72 ± 0.16	1.55 ± 0.08	1.38 ± 0.07

Um die Stempeldeformation zu verringern, wurde ein verändertes Design eingeführt. Design 2 enthält Strukturen, die ähnliche Dimensionen haben wie bei Design 1, aber mit veränderter Dichte. Die Strukturbreiten variieren zwischen etwa 70 und 160 nm, ebenso wie die Abstände zwischen den Strukturen. Die Linien sind nun dicht gepackt. Ein bestimmter Graben wird eingerahmt von zwei Abständen mit ähnlicher Ausdehnung wie der Graben selbst. Somit bleibt das Verhältnis von erhabenen und vertieften Bereichen konstant. Auch Design 2 ist symmetrisch aufgebaut. Die kleinsten Strukturen befinden sich in der Mitte, nach außen hin werden die Linien breiter. Das Muster ist in Abbildung 4.33 dargestellt. Die einzelnen Strukturen sind nun markiert mit *a*, *b*, *c*, etc. Wieder wurden die geprägten Strukturen analysiert und mit den ursprünglichen Masterstrukturen verglichen. In Tabelle 4.8 sind die entsprechenden Werte für Imprints mit Standard-PFPE zusammengefasst.

Tabelle 4.8: Gemessene Breiten b der Gräben a, b, c , etc. auf Master und Imprint, durchgeführt mit PFPE 1:0-Stempeln und Design 2

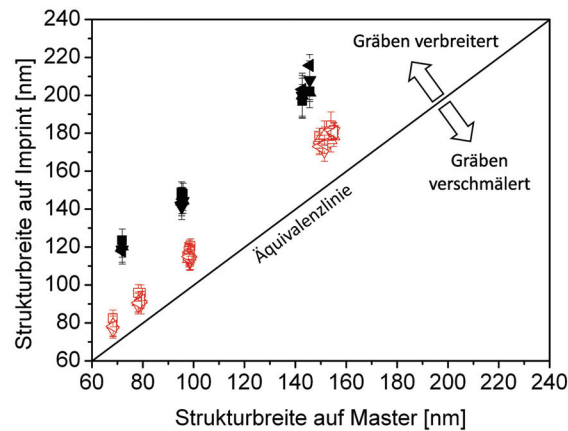
	$b(a)$	$b(b)$	$b(c)$	$b(d)$	$b(e)$	$b(f)$
	[nm]	[nm]	[nm]	[nm]	[nm]	[nm]
Master	151 ± 4	149 ± 7	99 ± 4	98 ± 4	79 ± 4	68 ± 3
Imprint mit PFPE 1:0	180 ± 6	179 ± 4	119 ± 4	120 ± 4	96 ± 4	82 ± 4
	$b(g)$	$b(h)$	$b(i)$	$b(j)$	$b(k)$	
	[nm]	[nm]	[nm]	[nm]	[nm]	
Master	78 ± 4	99 ± 4	98 ± 4	154 ± 5	155 ± 5	
Imprint mit PFPE 1:0	96 ± 4	120 ± 4	118 ± 4	184 ± 7	182 ± 4	

Sämtliche Ergebnisse (Design 1 und 2) sind in den Abbildungen 4.34 und 4.35 graphisch dargestellt. Die Auftragung der geprägten Strukturbreiten gegenüber den entsprechenden originalen Strukturbreiten zeigt die absolute Deformation der Strukturen (Abbildung 4.34). Zur Übersichtlichkeit ist wieder die Äquivalenzlinie eingezeichnet. Strukturen, die exakt repliziert wurden, sollten auf dieser Linie liegen. Werte die darunter liegen zeigen eine Verschmälerung an, Werte die darüber liegen weisen auf eine Verbreiterung hin. Alle gemessenen Werte für PFPE-Imprints liegen über der Äquivalenzlinie. Das bedeutet, dass sämtliche Strukturen, sowohl mit Design 1 als auch mit Design 2, im Imprint-Prozess verbreitert wurden. Die Verbreiterung für Design 1 ist besonders deutlich. Die Werte liegen weit entfernt von der Äquivalenzlinie. Die Werte für Design 2 sind ebenfalls verbreitert, liegen aber deutlich näher an der Äquivalenzlinie als die Werte von Design 1. Das bedeutet, dass die dichter stehenden Strukturen weniger stark verformt wurden, als die einzeln stehenden Strukturen. Durch Erhöhung der Dichte der Strukturen konnte die absolute Deformation der Strukturen signifikant reduziert werden. Grund dafür muss der verringerte Raum zwischen den Strukturen sein. Die Strukturen können maximal so weit expandieren bis sie sich berühren. Zwischen den Strukturen befindet sich Lack, der bei der Expansion komprimiert oder verdrängt werden muss. Die Kompression des flüssigen Lacks ist beschrieben durch:

$$\frac{\Delta V}{V} = -\frac{1}{K}\Delta p \quad (4.3)$$

mit der Volumenänderung $\Delta V/V$, der Druckänderung Δp und dem stoffspezifischen Kompressionsmodul K . Die Kompressionsmoduln organischer Flüssigkeiten, wie z.B. Glycerin, Benzol, Aceton, Ethanol und Pentan, befinden sich typischerweise im Bereich von etwa 20 bis $250 \cdot 10^6$ bar [132]. Der verwendete Lack bestand hauptsächlich aus Methylmethacrylat. Die zu erwartende Kompression $\Delta V/V$ des Lacks bei dem angelegten Druck von 38 bar befindet sich demnach im Bereich von 0.1 bis 1%. Diese

Abbildung 4.34: Vergleich der absoluten Strukturbreiten auf dem Imprint und auf dem Master (schwarze, gefüllte Symbole für Design 1; rote, offene Symbole für Design 2)



Volumenänderung durch Kompression ist zu vernachlässigen. Der Lack muss somit hauptsächlich verdrängt werden, wenn die Stempelstrukturen nach außen expandieren. Je dünner der Lackfilm zwischen den Strukturen wird, desto schwieriger wird der Lackfluss in diesem Bereich. So beeinflussen sich dicht benachbarte Strukturen gegenseitig und limitieren die Expansion in die Breite.

In Abbildung 4.35 sind die Deformationsfaktoren aufgetragen in Abhängigkeit von der Strukturgröße. Für die einzeln stehenden Strukturen von Design 1 hängt die relative Deformation klar von der Strukturgröße ab. Für das verwendete Design variierte der Deformationsfaktor zwischen 1.4 für die größten Strukturen und 1.7 für die kleinsten Strukturen. Bei den dichten Strukturen von Design 2 war der Deformationsfaktor in allen Fällen geringer als für die Werte aus Design 1. Außerdem ließ sich eine Abhängigkeit von der Strukturgröße nicht mehr beobachten. Der Deformationsfaktor bewegte sich konstant im Bereich von 1.2. Kleine Strukturen von etwa 70 nm als auch größere von bis zu 160 nm zeigten ähnliche relative Deformation. Somit konnte durch die Einführung der dichten Strukturen die Abhängigkeit der relativen Deformation von der Strukturgröße unterdrückt werden. Wieder muss der Lackfilm zwischen den Strukturen eine wichtige Rolle spielen. Die unempfindlicheren, breiten Strukturen können leichter expandieren, da mehr Platz zur Verfügung steht und der Lack leichter fließen kann. Die Ausdehnung der empfindlichen, schmalen Strukturen wird durch eng stehende Nachbarn stärker limitiert. So wird die relative Deformation für die unterschiedlichen Strukturgrößen ausgeglichen.

Die mit PFPE-Stempeln beobachteten Ergebnisse zeigten, dass benachbarte Strukturen beim Nanoimprint einen Effekt auf die Deformation haben können. Strukturen in naher Umgebung können einen stabilisierenden Einfluss haben. Durch Erhöhung der Strukturichte konnte die absolute Deformation deutlich reduziert werden. Auch

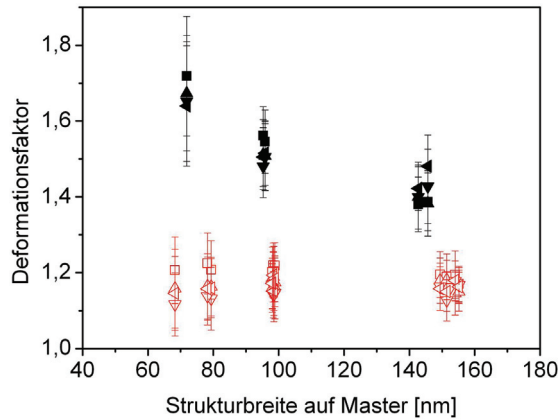


Abbildung 4.35: Abhängigkeit der relativen Verformung (Deformationsfaktor) von der Strukturbreite (schwarze, gefüllte Symbole für Design 1; rote, offene Symbole für Design 2)

die Abhängigkeit der relativen Deformation von der Strukturgröße wurde bei dichten Strukturen nicht mehr beobachtet.

4.3 Ätzen von NIL-Strukturen

Die mittels NIL geprägten Strukturen sollten nun vom Lack auf das darunterliegende Substrat übertragen werden. Dies war notwendig, um die Substratoberfläche physikalisch und chemisch so zu modifizieren, dass sie für bioelektronische Anwendungen eingesetzt werden konnte. Um die im NIL-Prozess erzeugten Strukturen auf die darunterliegende Si/SiO₂-Oberfläche zu übertragen, wurden Trockenätzprozesse verwendet. Zunächst musste die Restschicht geätzt werden. Hierbei war eine präzise Einstellung der Ätzparameter wichtig, da die durch den Imprint definierten erhabenen Strukturen ebenso geätzt werden wie die Restschicht. Wurde zu kurz geätzt, war die Restschicht nicht ausreichend entfernt und wirkte in nachfolgenden Schritten als Maske. Wurde zu lange geätzt, bestand die Möglichkeit, dass die Strukturen signifikant verändert oder sogar ganz entfernt wurden. Nach Ätzen der Restschicht musste gegebenenfalls ein vorhandener Basislack geätzt werden. Der Basislack hat üblicherweise eine andere chemische Zusammensetzung als der Imprint-Lack. Der Imprint-Lack wird durch das Ätzen des Basislacks nicht angegriffen und dient als Ätzmaske. Somit ist ein Überätzen des Basislacks möglich.

Bei Proben, die mit T-NIL unter Verwendung eines thermischen Imprint-Lacks hergestellt wurden, konnte mit Sauerstoff in einem RIE-Prozess geätzt werden. Der Lack wies eine gute Ätzstabilität auf und die Restschicht konnte sauber definiert entfernt werden. Spätere Lift-Off-Versuche mit solchen Proben zeigten jedoch Lackreste von 10 bis 20 nm Höhe, die auch nach langer Deponierung in Lösemittel und zusätzli-

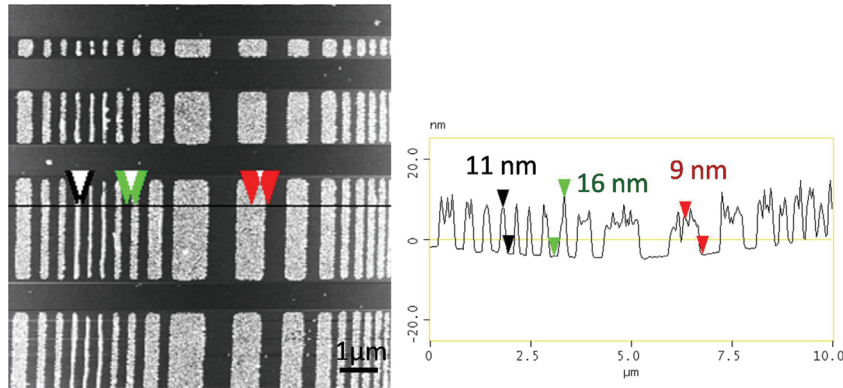


Abbildung 4.36: AFM-Messung von Lackresten bei der Verwendung von T-NIL-Lack nach einem Lift-Off-Versuch

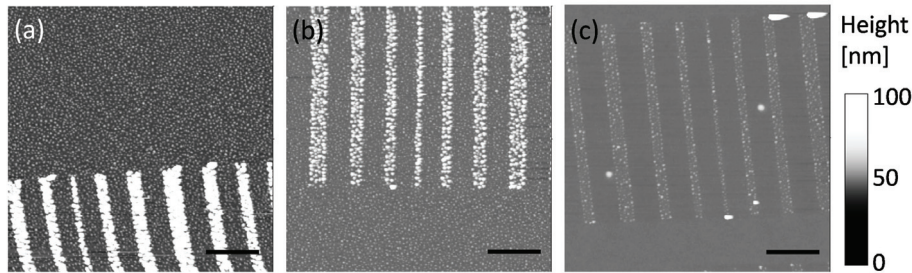


Abbildung 4.37: AFM-Messung von geprägten PMMA-Strukturen, die unterschiedlich lange geätzt wurden: (a) 30 s, (b) 40 s, (c) 50 s

cher Ultraschallbehandlung nicht entfernt werden konnten (Abbildung 4.36). Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, dass thermische NIL-Lacke neben PMMA anorganische Beimischungen enthalten, die die Ätzstabilität verbessern. Durch diese Bestandteile findet eine feste Bindung des Lacks an die Substratoberfläche statt, so dass ein Auflösen dieser Lackbereiche erschwert wird. Die Behandlung der Probe mit Sauerstoff-Plasma im RIE-Prozess verstärkt diesen Effekt.

Um dieses Problem zu umgehen, wurden Versuche mit reinem PMMA (50 K) als NIL-Lack durchgeführt. Hier konnte der Lack auch nach O_2 -RIE-Behandlung nahezu rückstandslos entfernt werden. Allerdings war die Ätzstabilität des reinen PMMA unzureichend für diesen Prozess. Nach kurzer Ätzzeit von 30 s waren die Strukturen noch vollständig vorhanden, allerdings war der umgebende Bereich noch mit PMMA-Rückständen bedeckt (Abbildung 4.37 a). Nach längerer Ätzzeit konnten die Rückstände vermindert werden, die Strukturen waren aber bereits ausgedünnt und körnig (Abbildung 4.37 b). Nach 50 s schließlich erschien der geätzte Bereich vollständig von PMMA befreit, auf den Strukturen waren jedoch nur noch kleine Bereiche von PMMA

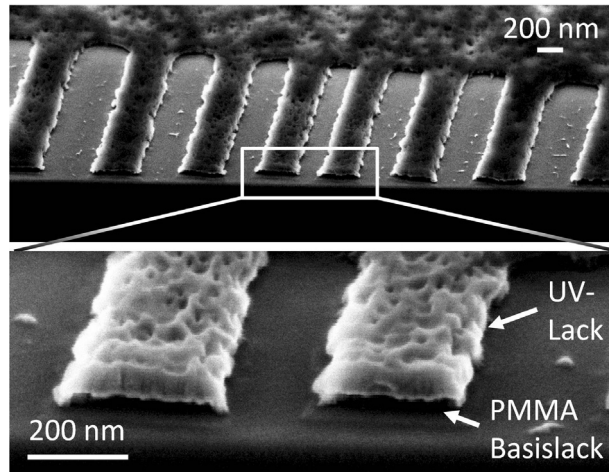


Abbildung 4.38: Optimal geätzte Strukturen im Zweilagensystem bestehend aus PMMA als Basislack und NXR-2010 als UV-Lack (REM-Messung einer Bruchkante unter einem Betrachtungswinkel von 60°)

bedeckt (Abbildung 4.37 c). Ähnliche Ergebnisse wurden auch erzielt, wenn PMMA mit anderem Molekulargewicht verwendet wurde. Mit diesem Prozess konnte kein scharfer Ätzkontrast erzielt werden.

Um sowohl eine gute Ätzstabilität als auch einen rückstandslosen Lift-Off zu ermöglichen, wurde mit einem Zweilagensystem gearbeitet (Protokoll B.5 im Anhang). Als Basislack wurde PMMA (50 K) wegen seiner guten Lift-Off-Eigenschaften ausgewählt. Als Imprint-Lack wurde der UV-Lack NXR-2010 verwendet. Zunächst wurde kurz mit CF_4 zur Entfernung der Restschicht von NXR-2010 geätzt. Anschließend wurde mit O_2 der Basislack in den von der Restschicht befreiten Bereichen geätzt. Dabei musste besonders beachtet werden, dass der CF_4 -Schritt entsprechend der Dicke der Restschicht optimal eingestellt wurde. Eine zu kurze Ätzzeit führte dazu, dass noch Teile der Restschicht erhalten waren, die dann im nächsten Schritt eine Ätzmaske bildeten, so dass die Fenster zum Substrat nicht vollständig geöffnet werden konnten. Eine zu lange Ätzzeit führte zu Rückständen, die auch im nachfolgenden Schritt nicht mehr entfernt werden konnten. Das CF_4 -Gas reagierte mit der PMMA-Schicht und erzeugte ein fluoriertes Polymer, das resistent gegen weitere chemische Angriffe war.

Durch Optimierung der Ätzparameter (Protokoll B.6 im Anhang) konnten die Ätzschritte so durchgeführt werden, dass die Strukturen sauber bis auf das Substrat freigeätzt wurden (Abbildung 4.38). Lediglich vereinzelte Rückstände waren im Bereich der Strukturen zu finden. So konnten definierte Fenster zum Substrat geöffnet werden. Die freigeätzten Flächen waren nun zur weiteren Beschichtung geeignet. Beispielsweise Metall- oder Molekülschichten konnten auf die Substratoberfläche aufgebracht werden (Abschnitte 4.4 und 4.5). Da der PMMA-Basislack vollständig mit Aceton entfernt werden konnte, war dieses Lacksystem für Lift-Off-Anwendungen geeignet.

4.4 Herstellung von Metallstrukturen

Nanostrukturierte Metallstrukturen auf Silicium sind interessant für die Molekularelektronik zur präzisen Kontaktierung von (Bio-) Molekülen. Felder von Molekülen können beispielsweise mit Hilfe von übereinander gekreuzten Elektroden (*Crossbars*) kontaktiert und als elektronische Bauelemente verwendet werden [133, 134, 121]. Auch einzelne Moleküle können untersucht und als funktionale Einheiten benutzt werden. Dazu können planare Elektroden zum Einsatz kommen, die z.B. durch eine nanoskalige Lücke voneinander getrennt sind (*Nanogaps*) [135] oder die zunächst eine schmale Brücke bilden, die dann mechanisch gebrochen und deren Abstand justiert werden kann (*Break Junctions*) [136, 137].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Eignung der Nanoimprint Lithographie für die Erzeugung von Metallstrukturen getestet. Durch den NIL-Prozess definierte Strukturen konnten entweder durch Ätzen in eine darunterliegende Metallschicht übertragen werden oder durch einen Lift-Off-Prozess erzeugt werden.

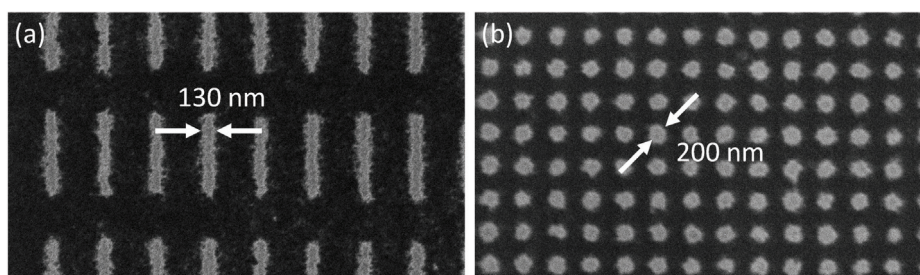


Abbildung 4.39: REM-Aufnahme von Platinstrukturen, die durch Ätzen hergestellt wurden: (a) Linien mit Breiten von 130 nm, (b) Kreise mit Durchmessern von 200 nm

Für das Ätzen von Metallstrukturen wurde zunächst eine dünne Schicht Titan (5 nm) auf ein Silicium-Substrat aufgebracht. Anschließend wurde eine 8 nm dicke Platin-Schicht aufgedampft. Zum Imprint wurde TI Prime als Adhäsionsvermittler und NXR-2010 als UV-Lack verwendet. Die Strukturen wurden mit einem Ätzprozess unter Verwendung von reaktivem Ionenstrahlätzen (RIE) übertragen. Die Restschicht des UV-Lacks wurde mit CF_4 geätzt. Die Metallschichten wurden anschließend durch Sputtern mit Argon entfernt. Auf diese Weise erzeugte Strukturen sind in Abbildung 4.39 dargestellt. Linien mit einer Breite von 130 nm und dichte Kreise mit einem Durchmesser von 200 nm konnten mit dieser Technik hergestellt werden. Bei dieser Methode wiesen die Strukturkanten mit einem 3σ -Wert von 45 nm eine hohe Rauigkeit auf.

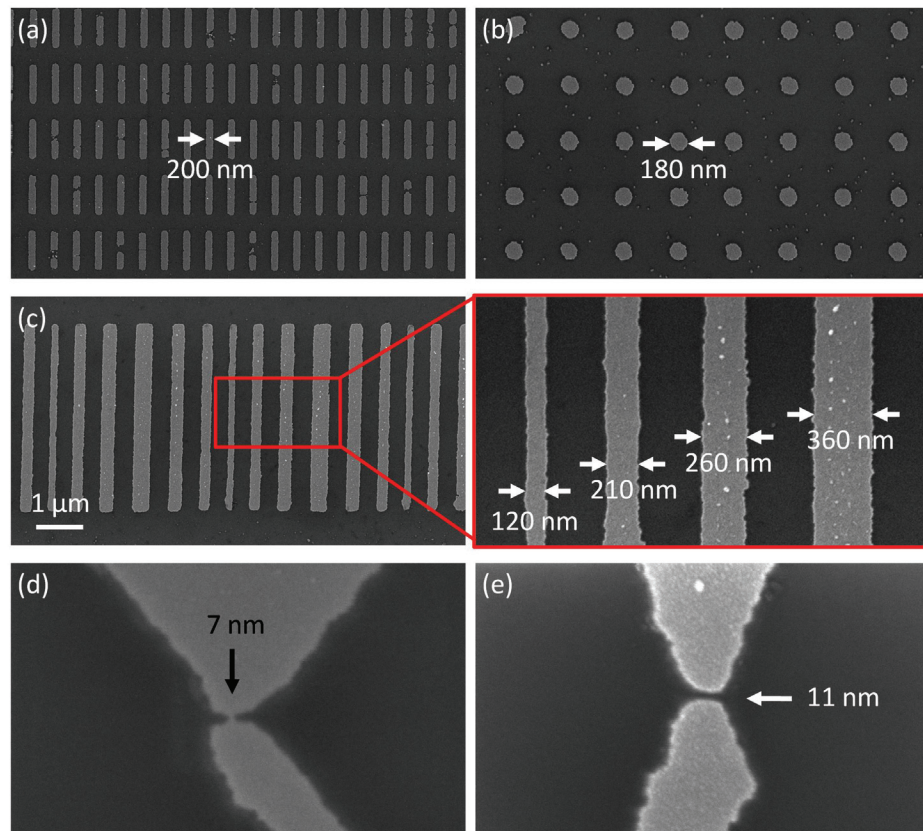


Abbildung 4.40: REM-Aufnahmen von Platinstrukturen, die durch Lift-Off hergestellt wurden: (a) Linienstrukturen mit konstanten Breiten von 200 nm, (b) Kreisstrukturen mit konstantem Durchmesser von 180 nm, (c) Linien variierenden Breiten von 120 bis 360 nm, (d) Dreiecksstrukturen mit schmalen Verbindungsstegen, (e) Dreiecksstrukturen mit schmaler Lücke

Für den Lift-Off-Prozess wurde der Imprint mit PMMA (50K) als Basislack und NXR-2010 als UV-Lack auf Silicium durchgeführt. Restschicht und Basislack wurden mit RIE geätzt. Dünne Schichten Titan (5 nm) und Platin (10 nm) wurden auf die so strukturierte Probe aufgedampft. Durch anschließendes Einbringen in Aceton wurde der Lift-Off gestartet. Um den Prozess zu unterstützen, wurde eine kurze Ultraschallbehandlung (5 bis 10 s) durchgeführt. Der Basislack wird durch Aceton gelöst und die auf den Lackstrukturen befindliche Metallschicht schwimmt auf. Mit dieser Methode konnten Linien aus Platin im Bereich von 120 bis 360 nm erzeugt werden (Abbildung 4.40 a und b). Unter Verwendung von gegenüberliegenden Dreiecksstrukturen konnten außerdem schmale Stege mit minimaler Breite von 7 nm hergestellt werden.

Auch Lücken mit einer Ausdehnung von 11 nm zwischen Metallelektroden konnten strukturiert werden. Metallstrukturen, die mit Lift-Off hergestellt wurden, wiesen eine Kantenrauigkeit von etwa 20 nm (3σ) auf und waren damit deutlich weniger rau als die durch Ätzen hergestellten Strukturen. Allerdings kam es beim Lift-Off-Prozess teilweise dazu, dass Bereiche der Metallstruktur mit abgelöst wurden. Beispiele dafür sind in Abbildung 4.40 d und e zu sehen. Bei den Dreiecksstrukturen sind jeweils unten im Bild fehlende Metallbereiche zu sehen. Grund für solche Defekte kann ein unvollständiger Ätzprozess sein. In Bereichen, die nicht vollständig bis auf das Substrat freigeätzt sind, wird das aufgedampfte Metall im Lift-Off-Prozess abgelöst. Solche Schwierigkeiten traten vermehrt bei Mustern mit stark variierenden Strukturgrößen (sub-100 nm bis μm) auf. Hier war es eine besondere Herausforderung, die Ätzparameter optimal einzustellen, so dass sämtliche Strukturen gleichmäßig geätzt wurden.

4.5 Chemische Oberflächenstrukturierung

Für die Bioelektronik und Biosensorik ist es wichtig, Biomoleküle und Zellen lokal strukturiert auf Oberflächen aufzubringen. Etablierte Strukturierungsprozesse aus der Mikroelektronik können nur eingeschränkt verwendet werden, da die biologischen Bausteine empfindlich gegenüber aggressiven Prozessen reagieren, bei denen Vakuum, Lösungsmittel oder Elektronenbeschuss zum Einsatz kommen. Oft wird *Microcontact Printing* (μCP), eine weiche Lithographie-Methode, benutzt, um Biomoleküle wie Proteine in mikro- und nanoskaligen Strukturen auf Oberflächen zu drucken (Abbildung 4.41 a) [138, 139, 121, 140]. Dabei wird üblicherweise die Tinte, beispielsweise eine Proteinlösung, auf dem Stempel eingetrocknet und anschließend übertragen. Die Trocknung der Moleküle kann wiederum zu Denaturierung führen, wodurch die Funktionalität der komplex aufgebauten Moleküle beeinträchtigt wird. Gerade für lokale Positionierung von Biomolekülen sind deshalb *in-situ*-Methoden vorteilhaft, bei denen die Strukturierung innerhalb einer Pufferlösung stattfindet (Abbildung 4.41 b). Ein weiteres Problem in Zusammenhang mit μCP ist das Durchbiegen des Stempels zwischen Strukturelementen, die einige Mikrometer voneinander entfernt sind. Bei diesem sogenannten *Sagging* oder *Roof Collapse* kommt es zum Tintenübertrag auch in Bereichen, die nach dem Design unbeschichtet bleiben sollten. Die Strukturierung mittels μCP von benutzerdefinierten Mustern ist somit stark eingeschränkt.

Eine alternative Strategie zur Strukturierung von Proteinen nutzt die Nanoimprint Lithographie. Hier ist die Erstellung sehr kleiner Strukturelemente weit unterhalb des Mikrometerbereichs möglich. Die Strukturen sind frei wählbar und können auch größere Abstände zueinander haben, ohne dass es zu einem Roof Collapse kommt.

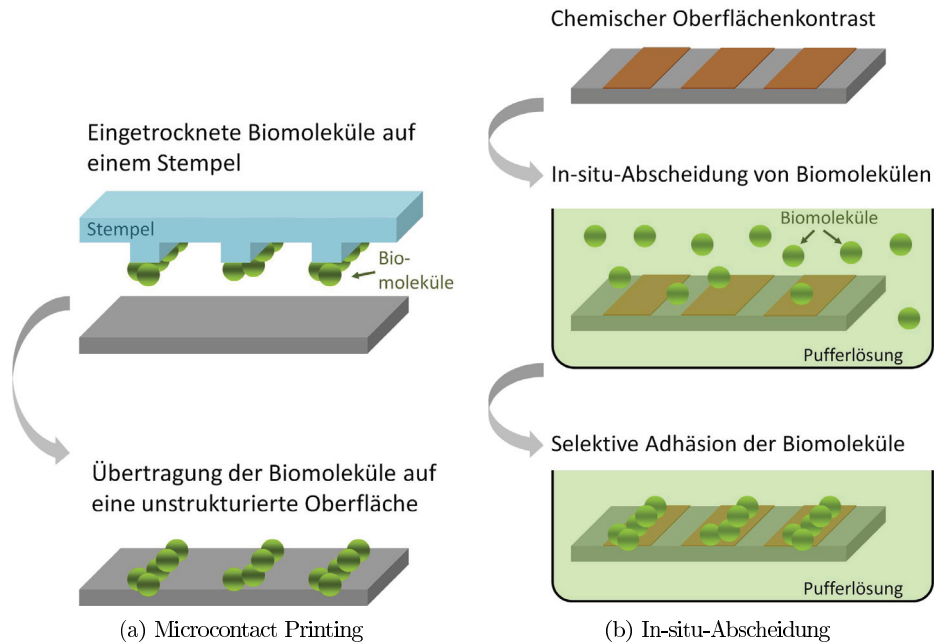


Abbildung 4.41: Strukturierte Immobilisierung von Biomolekülen mittels (a) Microcontact Printing und (b) In-situ-Abscheidung

Damit biologische Einheiten nicht strapazierenden Lithographieprozessen ausgesetzt werden, wurden diese nicht direkt strukturiert, sondern die Erzeugung einer chemischen Schablone wurde angestrebt. Das bedeutet, dass auf der Oberfläche Bereiche mit unterschiedlichen chemischen Eigenschaften erzeugt werden sollten. So können beispielsweise Bereiche geschaffen werden, die speziell adhäsionshemmend oder -fördernd für bestimmte Biomoleküle sind. Oberflächen, strukturiert mit Hilfe von NIL, wurden zur Herstellung der chemischen Schablone benutzt. Ein Zweilagelacksystem bestehend aus PMMA (50 K) als Basislack und NXR-2010 als UV-Lack wurde hier verwendet und mit Surlyn-Stempeln strukturiert. Durch Ätzen wurden Fenster zum Substrat geöffnet wie in Abschnitt 4.3 beschrieben. Die nun exponierte und aktivierte SiO_2 -Oberfläche kann durch Silanisierung (z.B. mit Passivierungs- oder Kopplungsmolekülen) modifiziert werden. Im anschließenden Lift-Off-Prozess kann das Lacksystem entfernt werden. Es entsteht ein nahezu topographiefreier chemischer Kontrast auf der Oberfläche. Dieser Kontrast kann dann zur gezielten in-situ-Abscheidung von Biomolekülen benutzt werden. Die Moleküle werden, im Gegensatz zum Microcontact Printing, nicht eingetrocknet, sondern können während des gesamten Abscheidungsprozesses in einer geeigneten Pufferlösung verbleiben (Abbildung 4.41 b).

4.5.1 Strukturierte Plasma-Aktivierung

Beim Ätzen der strukturierten Lackschicht wurden definierte Bereiche der Substratoberfläche freigelegt. Diese Areale wurden zudem durch die Behandlung mit O_2 -Plasma aktiviert und konnten so als Schablone für weitere Immobilisierungen verwendet werden. Dazu wurde der Lack nach dem Ätzen durch Lift-Off in Aceton entfernt. Nach Entfernung der Lackschicht erhielt man eine strukturierte Oberfläche mit einem Kontrast zwischen mit O_2 -RIE behandelten Bereichen und solchen, die nicht aktiviert wurden. Die Analyse des Oberflächenprofils durch AFM-Messungen ergab, dass die aktivierten Strukturen um etwa 1 nm vertieft lagen (Abbildung 4.42). Durch den Sputter-Effekt beim reaktiven Ionenätzen wurde ein geringer Teil der Oberfläche abgetragen. Der Wasserkontaktwinkel einer so hergestellten Oberfläche betrug 34° . Eine Oberfläche, die komplett mit Sauerstoff-Plasma aktiviert wurde, wies üblicherweise einen Kontaktwinkel von $< 10^\circ$ auf. Dies ist schlüssig, denn durch die Plasma-Aktivierung trägt die Oberfläche einen hohen Anteil Sauerstoff und negativer Ladungen. Somit ist die Oberflächenenergie hoch und ein Wassertropfen spreitet auf der Oberfläche. Bei der strukturierten Probe wurden nur die exponierten Bereiche mit O_2 -Plasma behandelt. Der Wasserkontaktwinkel von 34° weist darauf hin, dass nicht die komplette Oberfläche aktiviert war. Die aktivierten Bereiche machten entsprechend dem Design etwa 30% der Gesamtfläche aus. Es ist anzunehmen, dass diese Bereiche nach der Sauerstoff-Plasma-Behandlung mit negativen Ladungen besetzt waren und eine hohe Oberflächenenergie aufwiesen. Die übrigen Areale, die zuvor mit PMMA bedeckt waren, mussten demnach eine entsprechend niedrigere Oberflächenenergie besitzen, um einen Gesamtkontaktwinkel von 34° hervorzurufen. Somit war anzunehmen, dass ein deutlicher Oberflächenkontrast entstanden war. Die aktivierten Strukturen sollten eine hohe Dichte an negativen Ladungen aufweisen, während die übrigen Bereiche nur teilweise negativ bzw. neutral sein sollten.

Dieser Kontrast wurde anschließend zur in-situ-Immobilisierung von Poly-L-Lysin (PLL) benutzt. PLL ist ein Polypeptid der Aminosäure Lysin, das pro Peptideinheit eine primäre Aminogruppe aufweist. Sind die Aminogruppen protoniert, weist das Polypeptid eine hohe Anzahl an positiven Ladungen auf. Tauchte man die O_2 -Plasma aktivierte Probe in eine PLL-Lösung, adsorbierten diese Moleküle hauptsächlich an den aktivierten Bereichen. Da PLL mit Fluoresceinisothiocyanat (FITC) markiert war, konnte die definierte Immobilisierung im Fluoreszenzmikroskop nachgewiesen werden. Durch elektrostatische Wechselwirkungen adsorbierte PLL bevorzugt an den durch Sauerstoff-Plasma negativ geladenen Bereichen der SiO_2 -Oberfläche.

PLL-Strukturen können eingesetzt werden, um Neuronen auf Oberflächen gezielt und gerichtet wachsen zu lassen. Diese Anwendung wurde mit den hergestellten Proben

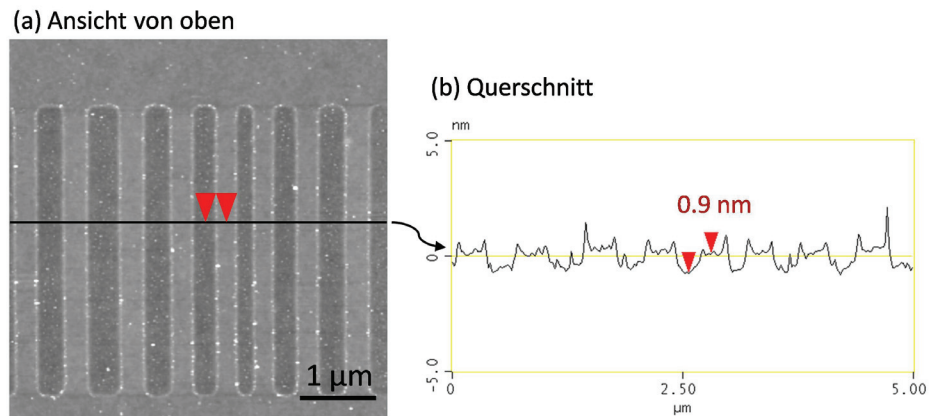


Abbildung 4.42: AFM-Messung einer Oberfläche, die innerhalb der Strukturen durch O_2 -RIE geätzt wurde: (a) Ansicht von oben mit einer Kontrastskala von 25 nm, (b) Höhenprofil der in (a) eingezeichneten Querschnittslinie mit Stufen von etwa 1 nm

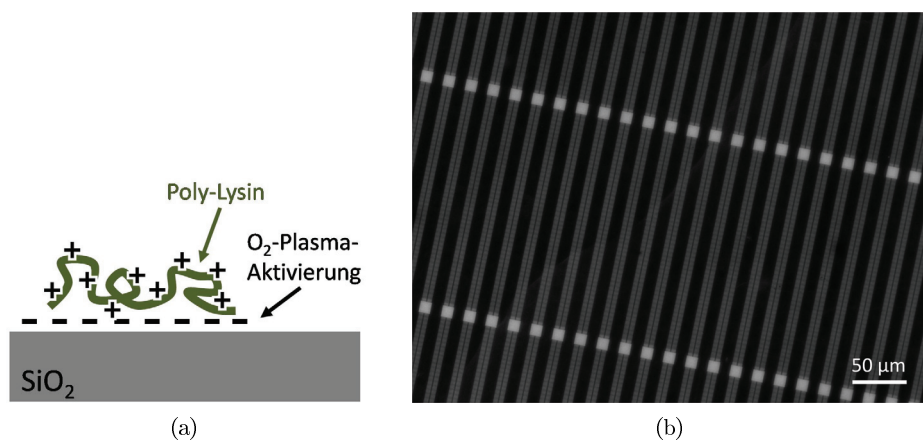


Abbildung 4.43: In-situ-Abscheidung von Biomolekülen: (a) Schematische Darstellung der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen O_2 -Plasma-aktivierter Oberfläche und Poly-Lysin; (b) Fluoreszenzbild von einer Oberfläche, die strukturiert mit O_2 -Plasma aktiviert und auf die FITC-markiertes Poly-L-Lysin abgeschieden wurde

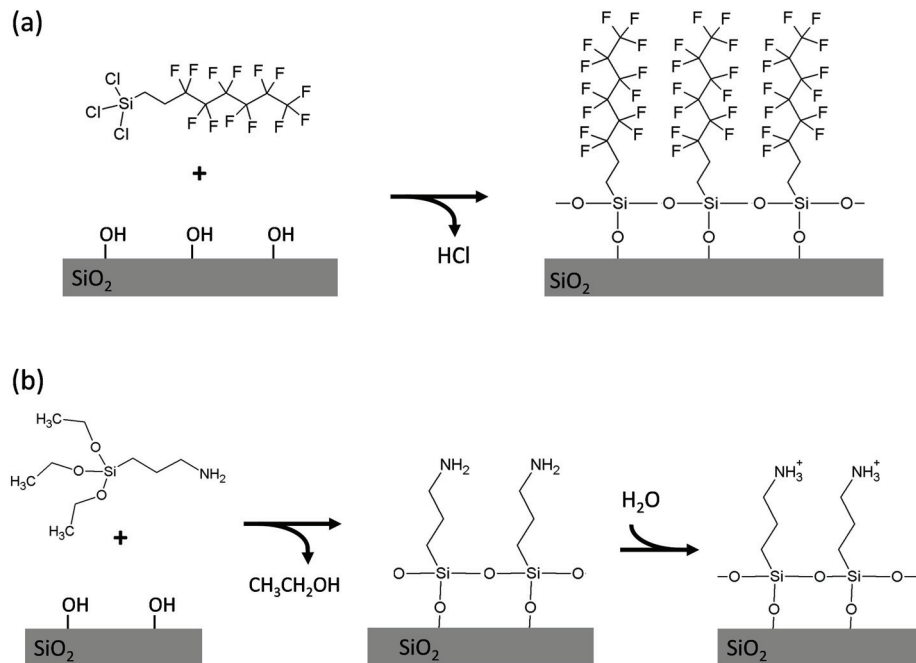


Abbildung 4.44: Schematische Darstellung der Modifizierung von SiO_2 -Oberflächen mit (a) Perfluorsilan als passivierende Schicht und (b) Aminosilan als Schicht für weitere Immobilisierungen

versucht und ist in Abschnitt 4.7 beschrieben.

4.5.2 Perfluor-Funktionalisierung

Nach dem Ätzen des Lacks kann die aktivierte SiO_2 -Oberfläche auch durch Anbindung von Organosilan-Molekülen modifiziert werden. Dazu wurde die geätzte Probe, deren Oberfläche teilweise noch mit Lack bedeckt war, dem einfachen Silanisierungs-Prozess in einem Exsikkator unterzogen. Dabei wurden beispielsweise perfluorierte Organosilan-Moleküle (1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltrichlorosilan, FOTCS) als passivierende Moleküle aus der Gasphase abgeschieden. Die Silan-Moleküle besitzen die Fähigkeit, an die Silanolgruppen der exponierten SiO_2 -Oberfläche zu binden und eine definierte Monolage zu bilden [1] (Abbildung 4.44 a). Die Chemisorption erfolgt unter Abspaltung von HCl . Die Moleküle binden sowohl an die Oberfläche als auch untereinander. Die perfluorierten Reste bilden eine Oberfläche mit veränderten Eigenschaften. Beispielsweise ist eine Herabsetzung der Oberflächenenergie in den beschichteten Bereichen zu erwarten.

Nach der Silanisierung wurde das Lacksystem unter Verwendung von Aceton entfernt.

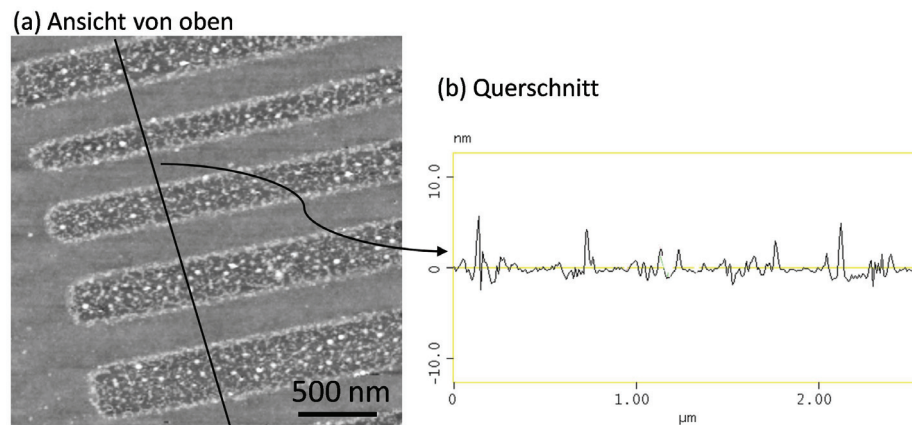


Abbildung 4.45: AFM-Messung einer Oberfläche, die innerhalb der Strukturen mit Perfluorsilan modifiziert wurde: (a) Ansicht von oben mit einer Kontrastskala von 25 nm, (b) Höhenprofil der in (a) eingezeichneten Querschnittslinie; die Perfluorsilan-Strukturen sind im Mittel auf gleicher Höhe mit der Umgebung, gegenüber einer unsilanisierten Referenzprobe ergibt sich eine Dicke der FOTCS-Schicht von etwa 1 nm

Die kovalent gebundenen Moleküle sollten während dieser Behandlung nicht von der Oberfläche gelöst werden. Für einen erfolgreichen Lift-Off-Prozess war es erforderlich, dass dieser in mehreren Schritten mit jeweils frischem Aceton ausgeführt wurde (Protokoll B.11 im Anhang). Anderenfalls könnten sich Silan-Moleküle, die auf dem Lack abgeschieden waren, im Aceton lösen und an die freie SiO_2 -Oberfläche anbinden. Dies sollte zur Erzeugung eines scharfen Kontrastes vermieden werden.

Abbildung 4.45 zeigt eine AFM-Messung einer strukturiert silanisierten Oberfläche nach dem Lift-Off des Lacks. Die Strukturen waren nun mit Perfluorsilan bedeckt, während in den umgebenden Bereichen die SiO_2 -Oberfläche unbeschichtet blieb. Die Strukturen, die bei der Referenzprobe (Abbildung 4.42) etwa 1 nm vertieft lagen, wiesen nun die gleiche Höhe wie die umliegenden Bereiche auf. Im Vergleich zur Umgebung konnte im Mittel kein Höhenunterschied mehr festgestellt werden. Demnach lag die Schichtdicke der abgeschiedenen FOTCS-Moleküle bei etwa 1 nm. Dies korrelierte mit der Länge der Moleküle, die laut Literatur bei 1 bis 1.2 nm liegt [125, 126].

Auch hier wurde der Wasser/Luft-Kontaktwinkel der Oberfläche bestimmt. Mit 55° war dieser deutlich erhöht im Vergleich zu 34° bei der Referenz-Probe. Eine Erhöhung des Kontaktwinkels war zu erwarten, da die Oberflächenenergie auf den Strukturen durch Anbindung der perfluorierten Moleküle herabgesetzt wurde (siehe Abschnitt 2.3.4). Der erhöhte Kontaktwinkel wies somit ebenfalls auf eine erfolgreiche Abscheidung der FOTCS-Moleküle auf den Strukturen hin.

4.5.3 Amino-Funktionalisierung

Neben der Anbindung von perfluorierten Silan-Molekülen konnten auch Amino-Funktionalitäten strukturiert auf eine SiO_2 -Oberfläche aufgebracht werden. Diese können nützlich für die Anbindung weiterer funktionaler Bausteine sein. So ist beispielsweise kovalente Anbindung von Proteinen [141, 142] oder elektrostatische Immobilisierung von Nanopartikeln möglich [143]. Für die strukturierte Amino-Funktionalisierung wurden wiederum mit NIL strukturierte und anschließend durch RIE geätzte Proben verwendet. Die zum Substrat geöffneten Bereiche wurden im einfachen Silanisierungsprozess mit Aminosilan (Aminopropyltriethoxysilan, APTES) modifiziert. Die Anbindung der APTES-Moleküle ist schematisch in Abbildung 4.44 b dargestellt. Ähnlich wie bei der Silanisierung mit Perfluorsilan bindet das Aminosilan durch Kondensation an die Silanolgruppen der SiO_2 -Oberfläche an [122]. Die Reaktion erfolgt in diesem Fall unter Abspaltung von Ethanol. Als funktionale Reste enthalten die APTES-Moleküle primäre Aminogruppen. In wässriger Lösung bei einem pH-Wert etwa unterhalb 7.5 sind diese hauptsächlich zu NH_3^+ -Gruppen protoniert [143].

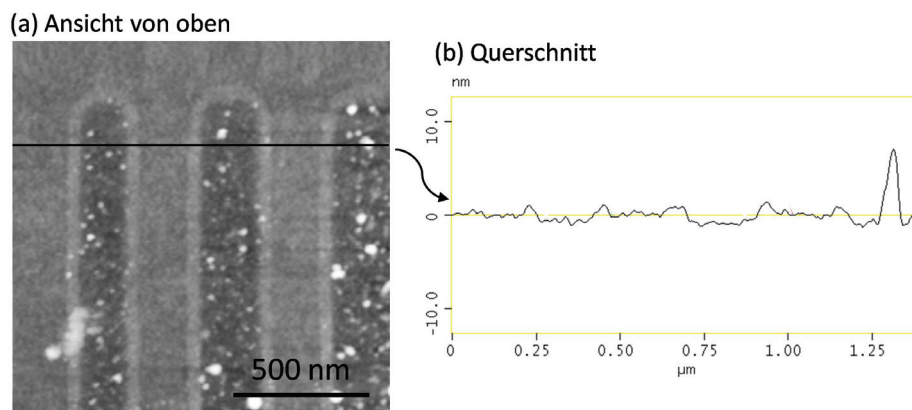


Abbildung 4.46: AFM-Messung einer Oberfläche, die innerhalb der Strukturen mit Aminosilan modifiziert wurde: (a) Ansicht von oben mit einer Kontrastskala von 25 nm, (b) Höhenprofil der in (a) eingezeichneten Querschnittslinie; gegenüber einer unsilanisierten Referenzprobe ergibt sich für die APTES-Schicht eine Dicke von 0,5 nm

Nach der chemischen Modifizierung wurde der Lack in einem schrittweisen Lift-Off-Prozess, ebenso wie bei der strukturierten Modifizierung mit FOTCS, entfernt. Eine AFM-Messung einer strukturiert mit APTES beschichteten Oberfläche ist in Abbildung 4.46 dargestellt. Wieder sind deutlich die Strukturen, die durch den Ätzprozess in die Oberfläche übertragen wurden, zu detektieren. Die mit APTES bedeckten Stru-

turen liegen im Vergleich zur Umgebung leicht vertieft. Verglichen mit einer entsprechend hergestellten Referenzprobe waren die modifizierten Bereiche um etwa 0.5 nm weniger vertieft. Dies ist eine gute Übereinstimmung mit der Länge der APTES-Moleküle von etwa 0.7 nm [144].

Oberflächen mit definiert strukturierten Aminofunktionalitäten konnten zur kontrollierten Immobilisierung von Gold-Nanopartikeln verwendet werden. Diese Versuche sind in Abschnitt 4.6 beschrieben.

4.6 Immobilisierung von Nanopartikeln

Ein Bottom-Up-Ansatz in der Nanotechnologie ist die Immobilisierung nanoskaliger Bausteine auf Oberflächen. Die angeordneten Einheiten können in vielfältiger Weise als strukturerzeugende oder funktionale Elemente genutzt werden. Beispielsweise können auf Oberflächen assemblierte Nanopartikel als Maske zur Erzeugung regelmäßiger Nanostrukturen eingesetzt werden (Nanosphärenlithographie [145]). Auch können oberflächenadsorbierte Nanopartikel mit Molekülen funktionalisiert werden, die die Adhäsion biologischer Zellen vermitteln [146]. Die funktionalisierten Nanopartikel werden so zu Ankerpunkten für die Zellen. Immobilisierte Nanopartikel können des Weiteren zur Herstellung von Sensoren nützlich sein [147].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte der Bottom-Up-Ansatz der Nanopartikel-Immobilisierung mit dem Top-Down-Ansatz der Nanoimprint Lithographie kombiniert werden. Zuvor mit NIL hergestellte, aminofunktionalisierte Schablonen dienten der lokalen Immobilisierung von Nanopartikeln.

Zur Immobilisierung wurden citratstabilisierte Gold-Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von 20 nm verwendet. Es wurde eine Gold-Kolloid-Lösung mit einer Konzentration von 0.01 % HAuCl_4 benutzt. Dies entspricht $7.2 \cdot 10^{11}$ Partikeln/mL. Als Substrate dienten Oberflächen, die vollständig oder strukturiert mit Aminosilan funktionalisiert wurden. Die strukturierten Oberflächen wurden mit Hilfe von Nanoimprint Lithographie, Reaktivem Ionenätzen, Silanisierung und Lift-Off hergestellt, wie zuvor beschrieben. Aus der Literatur ist bekannt, dass Aminogruppen auf einer Oberfläche geeignet sind, um citratstabilisierte Nanopartikel zu immobilisieren. Ähnlich wie bei der in Abschnitt 4.5.1 gezeigten Abscheidung von PLL auf Plasma-aktivierten Oberflächen findet Immobilisierung durch elektrostatische Wechselwirkung statt. Hier ziehen die positiv geladenen Aminogruppen die negativ geladenen Citrat-Hüllen der Gold-Partikel elektrostatisch an. Die Abscheidung der Nanopartikel wurde durchgeführt, indem ein Tropfen der Kolloid-Lösung auf eine aminofunktionalisierte Oberfläche für eine Stunde aufgesetzt wurde. Die Immobilisierung wurde in einem geschlossenen Behälter durchgeführt, um ein Eintrocknen der Lösung zu vermeiden. Anschließend wurde die Oberfläche mit Wasser abgespült und mit Stickstoff getrocknet (Protokoll B.9 im Anhang).

Die Dichte der elektrostatisch immobilisierten Nanopartikel auf der Oberfläche konnte variiert werden. Dazu wurde die Nanopartikel-Lösung mit Wasser verdünnt. In Abbildung 4.47 sind unstrukturierte APTES-beschichtete Oberflächen gezeigt, auf denen

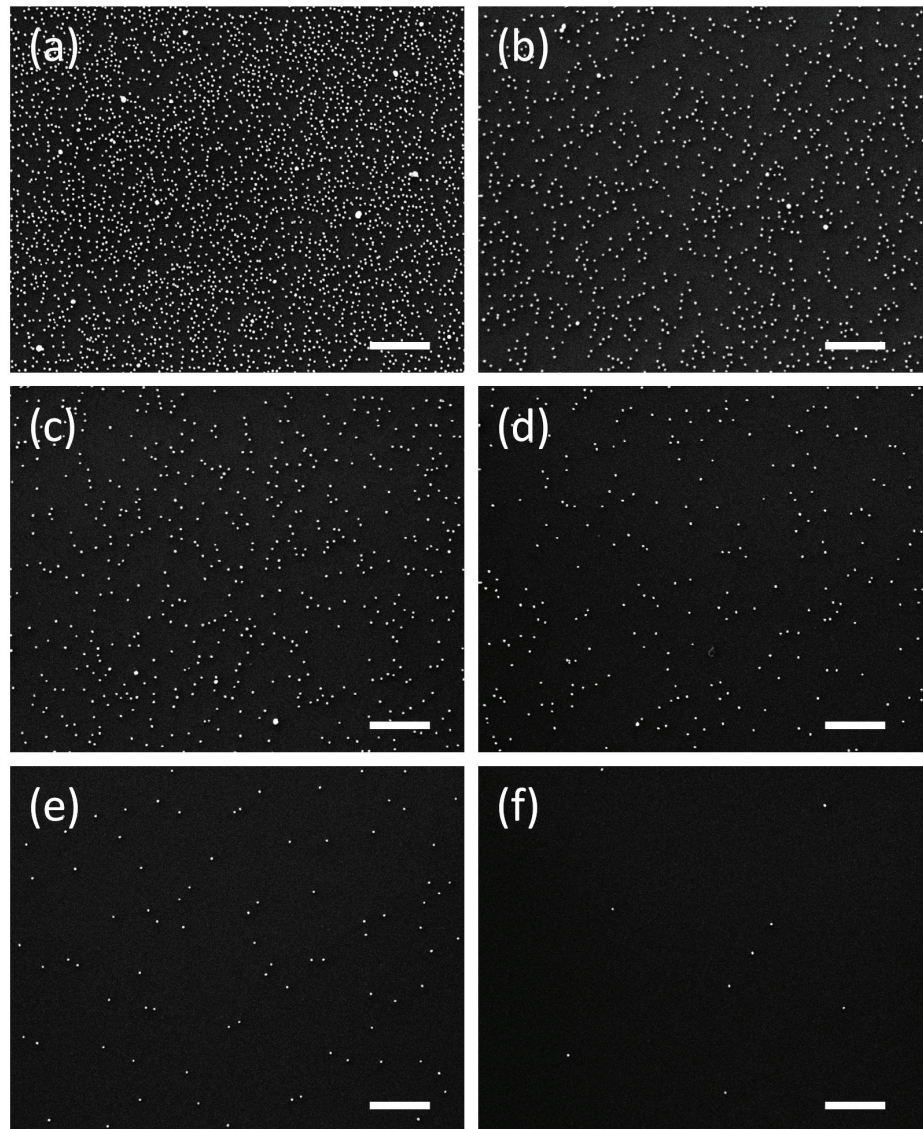


Abbildung 4.47: Unstrukturierte Oberflächen mit immobilisierten Gold-Nanopartikeln verschiedener Dichte: (a) $225\mu\text{m}^{-2}$, (b) $77\mu\text{m}^{-2}$, (c) $43\mu\text{m}^{-2}$, (d) $20\mu\text{m}^{-2}$, (e) $7\mu\text{m}^{-2}$, (f) $1\mu\text{m}^{-2}$; Maßstabsbalken entsprechen jeweils 500 nm

Gold-Nanopartikel unterschiedlich dicht immobilisiert wurden. Die Partikel wiesen eine isotrope statistische Verteilung auf und zeigten keine Agglomerationen. Mit steigender Verdünnung der Lösung (von (a) nach (f)) sank auch die Dichte der Nanopartikel auf der Oberfläche. Dieser Effekt war einerseits auf die Verringerung der Partikel-Konzentration in der Lösung und andererseits auf die niedrigere Ionenstärke I der verdünnten Lösung zurückzuführen. Durch Erniedrigung der Ionenstärke in der verdünnten Lösung wurde die Debye-Länge der mit Ladungen besetzten Partikel verändert. Die Debye-Länge wird beschrieben durch Gleichung 2.5 (Kapitel 2.6) und ist umgekehrt proportional zur Wurzel aus der Ionenstärke ($I = 1/2 \sum z_i^2 c_i$) der Elektrolytlösung. Somit wurde die Debye-Länge und damit der effektive Durchmesser der Partikel durch Verringerung der Ionenstärke erhöht. Die Kolloide hatten einen erhöhten Raumbedarf und lagerten sich weniger dicht auf der Oberfläche an.

4.6.1 Strukturierte Immobilisierung von Nanopartikeln

Unter Verwendung der mit APTES vorstrukturierten Oberflächen konnten Nanopartikel gezielt abgeschieden werden. Die strukturierten und aminofunktionalisierten Proben wurden ebenfalls für eine Stunde mit Gold-Kolloid-Lösung bedeckt. Anschließend wurde die Oberfläche mit Wasser abgespült und mit Stickstoff getrocknet. Erwartungsgemäß adhärten die Partikel hauptsächlich auf den vorher definierten APTES-Strukturen. Die chemisch strukturierte Oberfläche wirkte wie eine Schablone, die die Adhäsion der Kolloide kontrollierte. Vorstrukturierte Bereiche mit Ausdehnungen von bis zu 1 cm^2 konnten auf diese Weise kontrolliert mit Nanopartikeln belegt werden. In Abbildung 4.48 sind entsprechende REM-Aufnahmen verschiedener Strukturen gezeigt, auf denen Gold-Kolloide aus unverdünnter Lösung ($7.2 \cdot 10^{11} \text{ mL}^{-1}$ Partikel/mL) abgeschieden wurden. Die Strukturen waren dicht mit Partikeln besetzt und klar definiert. Rechtecke mit Breiten von etwa 250 nm konnten auf diese Weise dekoriert werden (Abbildung 4.48 a). Auch auf Kreisen mit Durchmessern von 250 nm und 200 nm konnten Nanopartikel immobilisiert werden (Abbildung 4.48 b und c). Die Bereiche zwischen den Strukturen blieben größtenteils frei von Gold-Kolloiden. Eine geringe Dichte von Nanopartikeln war allerdings auch auf diesem Hintergrund zu finden. Grund dafür könnte sein, dass durch Defekte in der Imprint-Lackschicht zwischen den Strukturen kleine Inseln mit Aminosilan beschichtet wurden. Auch das Spülen mit Aceton während des Lift-Off-Prozesses konnte zu Hintergrundkontamination mit Aminosilan führen. Durch mehrmaliges Spülen mit frischem Aceton wurde die Hintergrundkontamination minimiert. An den wenigen vorhandenen APTES-Inseln konnten während der Abscheidung einzelne Partikel haften bleiben.

Mit Hilfe von AFM-Messungen wurde deutlich, dass die Nanopartikel auf den Struk-

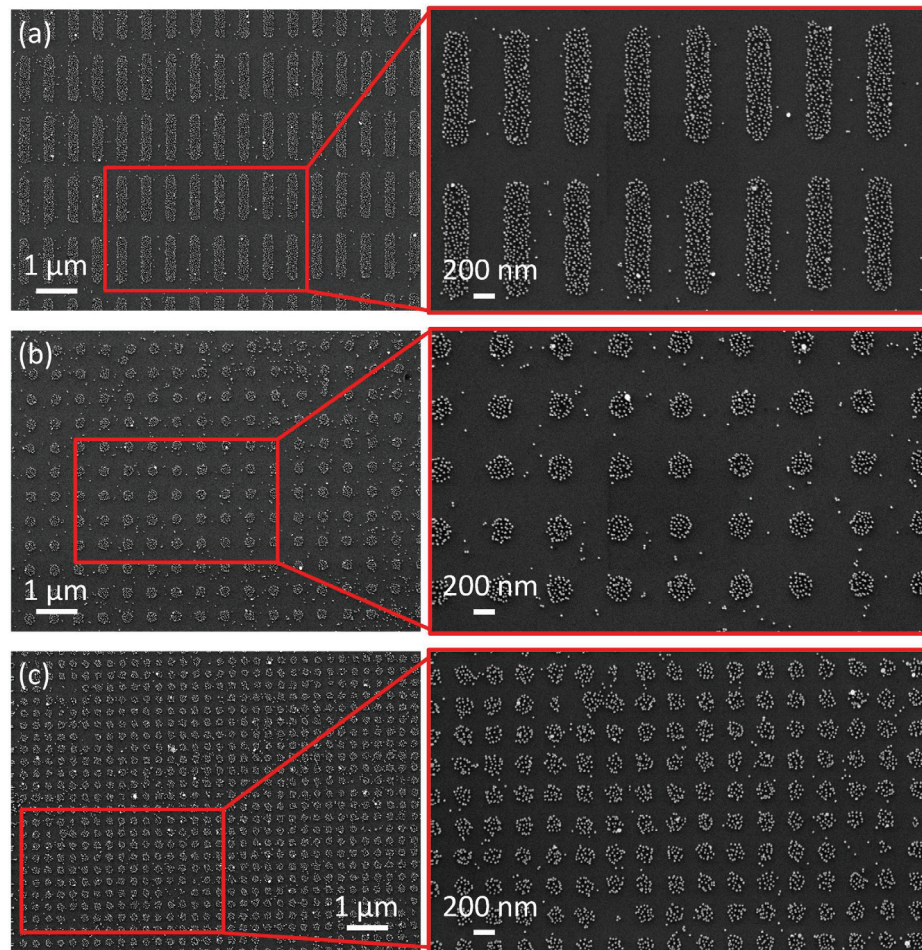


Abbildung 4.48: REM-Messungen von Oberflächen, die strukturiert mit Aminosilan beschichtet und mit Gold-Nanopartikeln hoher Dichte dekoriert wurden

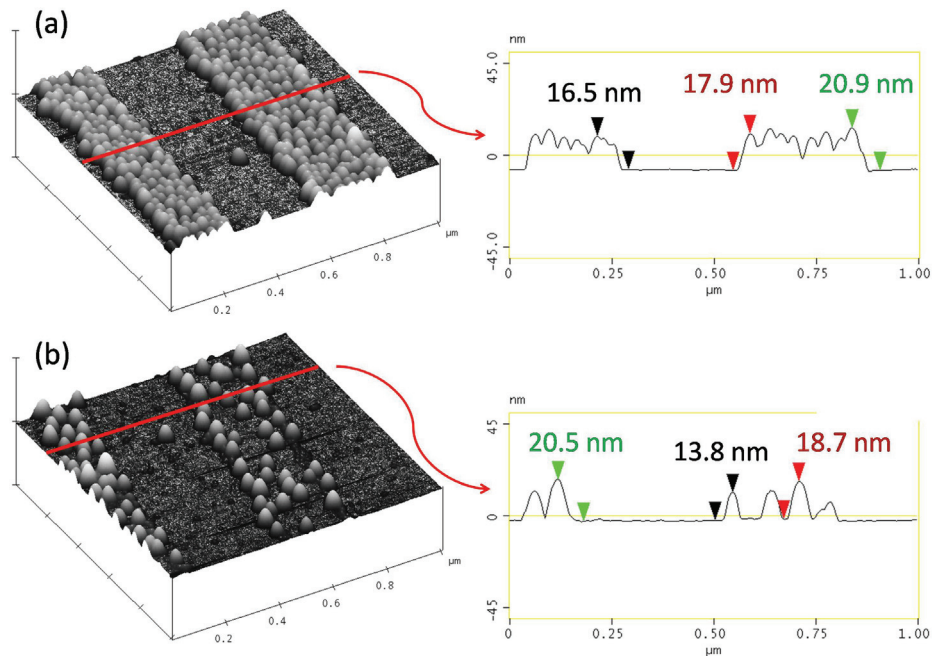


Abbildung 4.49: AFM-Messungen von Gold-Nanopartikeln auf chemisch strukturierten Oberflächen mit (a) hoher Partikeldichte und (b) niedriger Partikeldichte

turen als Monolage abgeschieden wurden (Abbildung 4.49). Nanopartikel mit hoher Dichte waren kompakt nebeneinander angeordnet (Abbildung 4.49 a). Die gemessenen Höhen der Nanopartikel lagen bei etwa 17 bis 21 nm. Das stimmt gut mit dem mittleren Durchmesser der Nanopartikel von 20 nm überein. Multilagen von Partikeln wurden nicht detektiert. Bei weniger dicht liegenden Gold-Kolloiden konnte auch die darunterliegende Schicht durch die AFM-Spitze abgetastet werden (Abbildung 4.49 b). Wieder wurden Partikelhöhen von etwa 20 nm gemessen. Das unterliegende Substrat war über die gesamte Fläche eben. Die mit Partikeln dekorierten Bereiche zeigten keine signifikanten Strukturveränderungen gegenüber den umliegenden Bereichen. Das war eine Bestätigung dafür, dass die Oberflächenchemie für die gezielte Immobilisierung der Gold-Kolloide verantwortlich war.

Auch bei der Verwendung von strukturierten Oberflächen konnte die Dichte der Nanopartikel durch Verdünnung der Lösung eingestellt werden (Abbildung 4.50 a). Die Abhängigkeit der Partikeldichte von der Konzentration c der Kolloid-Lösung ist in Abbildung 4.50 b graphisch dargestellt. Schwarze Symbole kennzeichnen Messwerte auf aminofunktionalisierten Strukturen (y-Achse links), während rote Symbole für Partikeldichten auf dem Hintergrund stehen (y-Achse rechts). Durch Verwendung

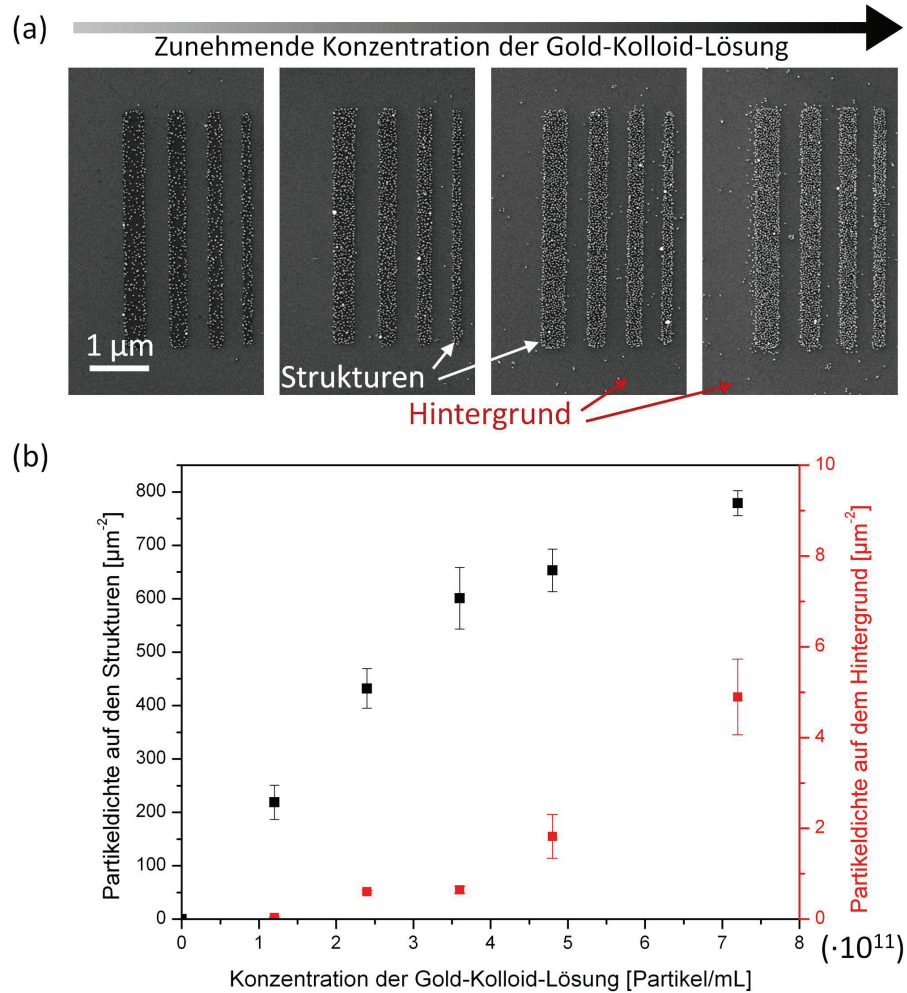


Abbildung 4.50: Abhängigkeit der Partikeldichte auf aminofunktionalisierten Strukturen und auf dem unmodifizierten Hintergrund von der Konzentration der Gold-Kolloid-Lösung, aus der die Partikel abgeschieden wurden:

- (a) REM-Aufnahmen von strukturiert abgeschiedenen Partikeln aus Lösungen mit von links nach rechts zunehmender Konzentration,
- (b) Graphische Darstellung der Abhängigkeit der Partikeldichte auf den Strukturen (schwarze Symbole, y-Achse links) und auf dem Hintergrund (rote Symbole, y-Achse rechts) von der Konzentration der Kolloid-Lösung

von Kolloid-Lösungen im Konzentrationsbereich von 1.2 bis $7.2 \cdot 10^{11}$ Partikel/ mL^{-1} konnten Partikeldichten von 219 bis $779 \mu\text{m}^{-2}$ auf den Strukturen erhalten werden. Anhand der REM- und AFM-Messungen konnte festgestellt werden, dass die Nanopartikel ungeordnet auf der Oberfläche immobilisiert waren. Die Kugeln konnten so maximal in einer zufällig dichtesten Kugelpackung, mit einer Oberflächenbelegung von 64% [148, 149], angeordnet sein. Im hier vorliegenden Fall von Kugeln mit einem Durchmesser von 20 nm und einer projizierten Kreisfläche von $\pi r^2 = 314 \text{ nm}^2$ ergibt sich eine theoretische Partikeldichte von $2037 \mu\text{m}^{-2}$. Die Diskrepanz zu den gemessenen Partikeldichten ist durch die Ionen-Doppelschicht, die in der Elektrolytlösung an der Oberfläche der Partikel entsteht, zu erklären. Durch diese Doppelschicht verhalten sich die Partikel wie solche mit einem größeren Durchmesser (siehe Abschnitt 2.6). Dieser effektive Partikeldurchmesser \varnothing_{eff} wächst mit sinkender Ionenstärke I der Lösung. Zur Berechnung von \varnothing_{eff} dient die Debye-Länge κ^{-1} , die ein Maß für die Dicke der Doppelschicht ist. In Tabelle 4.9 sind die berechneten Werte für die unterschiedlichen Partikelkonzentrationen c aufgelistet. Die Ionenstärke I der verwendeten unverdünnten Lösung wurde anhand der angegebenen Inhaltsstoffe zu 7.54 mmol/L abgeschätzt und für die Verdünnungen entsprechend umgerechnet. Die Debye-Länge κ^{-1} wurde gemäß Jiang et al. berechnet [150]. Der effektive Partikeldurchmesser \varnothing_{eff} ergab sich aus der Summe des Partikeldurchmessers $\varnothing(20 \text{ nm})$ und der doppelten Debye-Länge.

Tabelle 4.9: Parameter für die Immobilisierung von citratstabilisierten Gold-Nanopartikeln bei verschiedenen Konzentrationen

c [Partikel/ mL]	I [mmol/L]	κ^{-1} [nm]	\varnothing_{eff} [nm]	Partikeldichte (berechnet) [μm^{-2}]	Partikeldichte (gemessen) [μm^{-2}]	Abweichung [%]
$7.2 \cdot 10^{11}$	7.54	3.5	27	1118	779	30
$4.8 \cdot 10^{11}$	5.03	4.3	28.6	996	653	34
$3.6 \cdot 10^{11}$	3.77	5.0	30	905	601	34
$2.4 \cdot 10^{11}$	2.51	6.1	32.2	786	432	45
$1.2 \cdot 10^{11}$	1.26	8.6	37.2	589	219	63

Die berechneten Partikeldichten zeigten, ebenso wie die gemessenen, einen abfallenden Trend mit sinkender Ionenstärke. Der effektive Durchmesser der Kolloide war für kleiner werdende Ionenstärke größer und somit waren die Partikel weniger dicht gepackt. Allerdings zeigten sich Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Werten für die Partikeldichte, die für höhere Konzentrationen bei etwa 30% lagen und für niedrigere Konzentrationen auf bis zu über 60% anstiegen. Grund für diese

Abweichungen könnten fehlerhafte Abschätzungen für die Werte der Ionenstärke sein. Hinzu kam, dass bei unterschiedlicher Verdünnung nicht nur die Ionenstärke variierte, sondern auch die Konzentration der Partikel in Lösung. Somit ergab sich eine Überlagerung dieser beiden Effekte. Durch eine verringerte Konzentration könnte sich ein größerer Abstand zwischen den Partikeln ergeben als durch den Wert der Ionenstärke erwartet wird.

Die Abhängigkeit der Dichte auf den Strukturen von der Konzentration der Lösung folgte einem charakteristischen Verlauf für die Bildung von adsorbierten Monolagen. Bei niedrigen Konzentrationen war die Abhängigkeit nahezu linear, bei höheren Konzentrationen deutete sich ein Sättigungseffekt an (Abbildung 4.50 b). Eine quantitative Beschreibung der Bildung von adsorbierten Monolagen bietet z.B. die Langmuir-Isotherme [151]. Sie ist gegeben durch:

$$\Gamma = \Gamma_{max} \frac{K_L c}{1 + K_L c} \quad (4.4)$$

mit der Oberflächenbelegung Γ , der maximalen Oberflächenbelegung Γ_{max} , der Konzentration c und der Adsorptionskonstanten K_L . Im hier untersuchten Fall der Partikeladsorption auf aminofunktionalisierten Strukturen ließ sich eine Langmuir-Isotherme mit $K_L = 139$ (Fehler: 30) und $\Gamma_{max} = 1367 \mu\text{m}^{-2}$ (Fehler: $157 \mu\text{m}^{-2}$) anfiten. Dazu wurde die Methode der kleinsten Quadrate verwendet. Der so bestimmte Wert für die maximale Oberflächenbelegung Γ_{max} ist mit $1367 \mu\text{m}^{-2}$ niedriger als die maximal mögliche Partikeldichte, die bei einem Partikeldurchmesser von 20 nm zu $2037 \mu\text{m}^{-2}$ berechnet wurde. Auch das ist ein Hinweis darauf, dass die durchgeführten Berechnungen nur näherungsweise gelten.

Es ist zu beachten, dass die Annahme einer Langmuir-Isotherme in diesem Fall nicht korrekt ist. Die Langmuir-Isotherme beschreibt die Bildung von Monolagen, ohne die Wechselwirkungen zwischen den Adsorbat-Teilchen zu berücksichtigen. Im vorliegenden Fall sind jedoch abstoßende Wechselwirkungen zwischen den citratstabilisierten Nanopartikeln zu erwarten. Eine Erweiterung des Langmuir-Modells für die Adsorption von untereinander wechselwirkenden Teilchen wird durch die Frumkin-Isotherme beschrieben [152]:

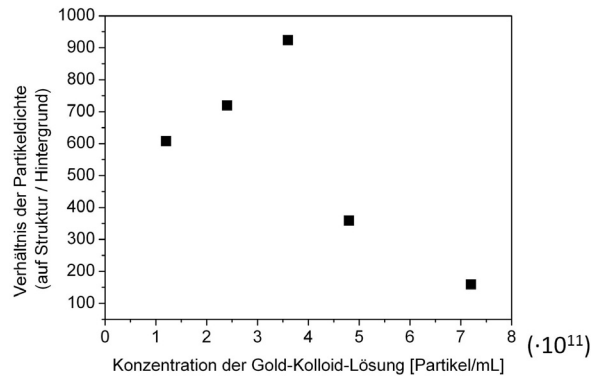
$$\Gamma = \frac{\Gamma_{max} K_L c}{K_L c + \exp\left(\frac{a_F \Gamma}{\Gamma_{max}}\right)} \quad (4.5)$$

Die zusätzliche Frumkin-Wechselwirkungskonstante a_F beschreibt die attraktiven ($a_F < 0$) oder repulsiven ($a_F > 0$) Wechselwirkungen in der Adsorptionsschicht. Für

den Fall $a_F = 0$ ist die Frumkin-Isotherme identisch mit der Langmuir-Isotherme. In dem hier vorliegenden Fall von fünf Messwerten ließen sich die drei Variablen der Frumkin-Isothermen nicht eindeutig durch Fit-Routinen bestimmen. Verlässliche Aussagen über die Größe und das Vorzeichen der Wechselwirkungskonstanten lassen sich daher nicht treffen. Das Vorzeichen von a_F könnte sowohl positiv als auch negativ sein. In der Literatur wurden beide Fälle für die Adsorption von citratstabilisierten Gold-Kolloiden auf NH_2 -funktionalisierten Oberflächen berichtet. Keating et al. [153] beobachteten repulsive Wechselwirkungen bei der Adsorption von 12 nm großen Gold-Kolloiden, während Fujiwara et al. [94] bei 30 nm großen Partikeln attraktive Kräfte fanden. Im hier vorliegenden Fall scheint der Einfluss der Wechselwirkungen gering zu sein, da die Adsorptionscharakteristik gut mit einer Langmuir-Isotherme übereinstimmt. Auch die Beobachtung, dass die gemessenen Partikeldichten durchgehend niedriger waren als die anhand der berechneten effektiven Durchmesser erwarteten Partikeldichten (siehe Tabelle 4.9) spricht für einen niedrigen Absolutwert von a_F . Der Abstand der Kolloide zueinander ist offenbar größer als die doppelte Debye-Länge. Somit ist zu erwarten, dass die negativ geladenen Hüllen der Partikel nicht stark miteinander wechselwirken.

Die Partikeldichte auf dem Hintergrundbereich war deutlich geringer als auf den Strukturen. Mit Werten von weniger als 1 bis etwa $5 \mu\text{m}^{-2}$ lagen die Partikeldichten zwischen den Strukturen um 2 bis 3 Größenordnungen niedriger als auf den Strukturen. Auch hier war eine Abhängigkeit der Dichte von der Konzentration der Lösung zu beobachten. Mit steigender Konzentration stieg die Partikeldichte auf dem Hintergrund. Die Adsorption folgte in diesem Fall nicht einer Langmuir-Isotherme. Hier war zunächst bei niedrigen Konzentrationen die Partikeldichte annähernd konstant. Erst ab einem Schwellenwert von $3.6 \cdot 10^{11}$ Partikeln/mL wurde ein signifikanter Anstieg registriert. Dieser Effekt hing möglicherweise mit APTES-Inseln auf dem Hintergrund zusammen. Diese enthielten offenbar positive Ladungen im Bereich der kritischen Menge, die für die Adsorption eines einzelnen Gold-Partikels nötig war. Somit war keine kontinuierliche Abhängigkeit gegeben, sondern es kam zu *Alles-oder-Nichts-Entscheidungen*. Bei hoher Verdünnung der Lösung und damit geringer Ionenstärke besitzen die Partikel einen größeren effektiven Durchmesser. Die Größe der APTES-Inseln reicht nicht aus zur Immobilisierung der großen Partikel. Bei hoher Ionenstärke der Lösung besitzen die Partikel einen kleineren effektiven Durchmesser. Die kritische Größe der APTES-Fläche, die zur Immobilisierung notwendig ist, wird leichter überschritten. Nur wenn die Partikel klein sind gegenüber der Fläche, auf der sie immobilisiert werden, ist eine kontinuierliche Tendenz möglich.

Durch diesen Effekt kam es zu Kontrastunterschieden für die variierenden Konzen-

**Abbildung 4.51:**

Abhängigkeit des Kontrastes (Verhältnis der Partikeldichte auf den Strukturen zur Partikeldichte auf dem Hintergrund) von der Konzentration der Gold-Kolloid-Lösung

trationen. Der Kontrast wurde definiert als das Verhältnis zwischen der Partikeldichte auf der Struktur und der Partikeldichte auf dem Hintergrund. Der Kontrast in Abhängigkeit von der Konzentration der Gold-Kolloid-Lösung ist in Abbildung 4.51 aufgetragen. Bei einer Konzentration von $3.6 \cdot 10^{11}$ Partikeln/mL war ein Maximum des Kontrastes zu finden. Hier war eine hohe Bedeckung der Strukturen mit Nanopartikeln ($600 \mu\text{m}^{-2}$) und gleichzeitig eine sehr niedrige Hintergrundbedeckung von weniger als $1 \mu\text{m}^{-2}$ zu beobachten.

Strukturen, auf denen Nanopartikel aus hochverdünnter Lösung abgeschieden wurden, sind in Abbildung 4.52 gezeigt. Die Bilder (a) und (b) zeigen Strukturen mit Ausdehnungen von rund 200 nm. Diese waren groß im Verhältnis zu den verwendeten Nanopartikeln, die einen nominalen Durchmesser von 20 nm hatten. Die Kolloide lagen vereinzelt auf diesen Strukturen und wiesen einen großen Abstand zueinander auf. Auf einer einzelnen Kreisstruktur mit 200 nm Durchmesser befanden sich etwa 6 bis 10 Nanopartikel (Abbildung 4.52 b). Bei den Rechtecken mit Breiten von 200 nm fiel besonders auf, dass die Nanopartikel hauptsächlich den Rand der Strukturen bedeckten (Abbildung 4.52 a).

In Abbildung 4.52 c sind Strukturen mit einer Breite von etwa 70 nm abgebildet. Hier konnte unter Verwendung der Lösung mit niedriger Konzentration eine eindimensionale Aneinanderreihung von Partikeln erlangt werden. Ähnliches wurde mit kreisförmigen Strukturen durchgeführt. Hier konnten bis zu individuelle Kolloide auf einzelnen Strukturen immobilisiert werden. Auf kreisförmigen Strukturen kam bei dieser Immobilisierung eine Anzahl von 0, 1, 2 oder 3 Partikeln vor. Die entsprechende statistische Auswertung zum Vorkommen der unterschiedlichen Anzahl von Partikeln auf einzelnen Strukturen ist in Abbildung 4.53 dargestellt. Bei 57.5 % der Felder war tatsächlich genau ein Nanopartikel immobilisiert. Somit zeigen die meisten Felder bei diesen Bedingungen eine Einzelpartikel-Auflösung. Die restlichen Anteile fallen auf

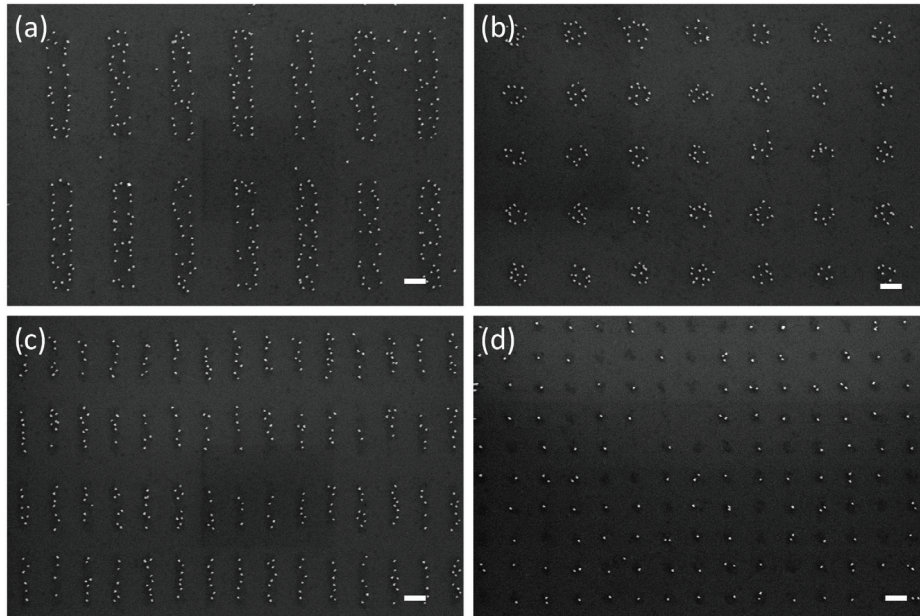


Abbildung 4.52: REM-Messungen von Oberflächen, die strukturiert mit Aminosilan beschichtet und mit Gold-Nanopartikeln niedriger Dichte dekoriert wurden; Maßstabsbalken entsprechen jeweils 200 nm

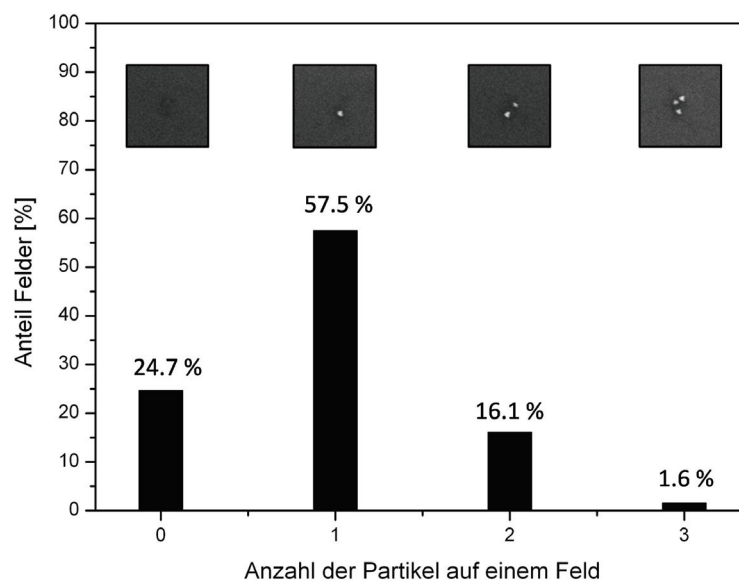


Abbildung 4.53: Statistische Auswertung der Anzahl der Partikel auf einzelnen kreisförmigen Strukturen

Felder mit jeweils 0 Partikeln (24.7%), 2 Partikeln (16.1 %) und 3 Partikeln (1.6%). Demnach konnten durch Ausnutzung der veränderlichen Debye-Länge, die durch die Konzentration der Lösung einstellbar ist, Auflösungsgrenzen verschoben werden. Einzelne nanoskalige Objekte konnten gezielt auf weniger hoch aufgelösten Strukturen angeordnet werden.

4.7 Kontrolliertes Neuronenwachstum

Ziele der zellulären Bioelektronik sind die Erforschung grundlegender Signalweiterleitungsprozesse zwischen elektrisch aktiven Zellen und die Etablierung stabiler Kommunikation zwischen biologischen und elektronischen Komponenten. Dazu können elektronische Bauelemente verwendet werden, die auf einem Mikrochip angeordnet sind. Um den Kontakt zu elektrisch aktiven Zellen, beispielsweise Neuronen, herzustellen, müssen diese entsprechend auf den Bauelementen des Schaltkreises immobilisiert werden. Strukturierte Adhäsion der Zellen auf der Festkörperoberfläche ist also Voraussetzung für gezielte bioelektronische Anwendungen. Des Weiteren führt gute Adhäsion zwischen biologischer und Festkörper-Komponente zu einem guten elektrischen Kontakt, der für die elektrische Kommunikation unerlässlich ist.

Damit Neuronen auf Oberflächen strukturiert adhärieren, ist zumeist ein chemischer Kontrast von adhäsionsabweisenden und adhäsionsfördernden Bereichen notwendig. Peptide, wie Poly-Lysin oder RGD (Sequenz aus den Aminosäuren Arginin, Glycin und Asparaginsäure), und Proteine, wie Laminin, können beispielsweise als adhäsionsfördernde Beschichtungen verwendet werden [154, 155, 156, 146]. Aber auch Oberflächen ohne Peptid- oder Proteinbeschichtung können für biologische Zellen attraktiv sein. So wurde gezeigt, dass positive Ladungen an Oberflächen (z.B. NH_3^+ -Gruppen) die Zelladhäsion begünstigen, während negative Ladungen (z.B. COO^- -Gruppen) abweisend auf Neuronen wirken [157]. Auch Topographiekontraste können zur gezielten Beeinflussung des Oberflächenwachstums von Zellen verwendet werden. An Ecken und Kanten findet oft bevorzugt Adhäsion statt. Dabei können nicht nur Strukturen im Mikrometer- sondern auch im Sub-100 nm-Maßstab einen Einfluss haben. So können beispielsweise frei stehende GaP-Nanodrähte zum gerichteten Zellwachstum eingesetzt werden, wobei die Nanodrähte als Ankerpunkte zur Adhäsion dienen, dichte Felder der Nanostrukturen aber von den Zellen gemieden werden [158, 159, 160]. Immobilisierte Gold-Nanopartikel stellen ebenfalls eine Möglichkeit zur Nanostrukturierung von Oberflächen dar. Durch die Anbindung von entsprechenden Peptiden oder Proteinen an die Nanopartikel und die variable Einstellung der Partikeldichte auf der Oberfläche können Adhäsionsmechanismen von Zellen gezielt untersucht werden, wie z.B. von Spatz et al. gezeigt wurde [161, 162, 163, 146, 164].

Chemischer oder topographischer Kontrast im Nanometer-Bereich bietet neben der Möglichkeit zum strukturierten Zellwachstum auch das Potential, speziell das Wachstum des Axons einer Nervenzelle zu beeinflussen. Diese Zellpolarität ist ein wichtiger Parameter zur Bildung definierter Netzwerke mit gerichteter Signalweiterleitung.

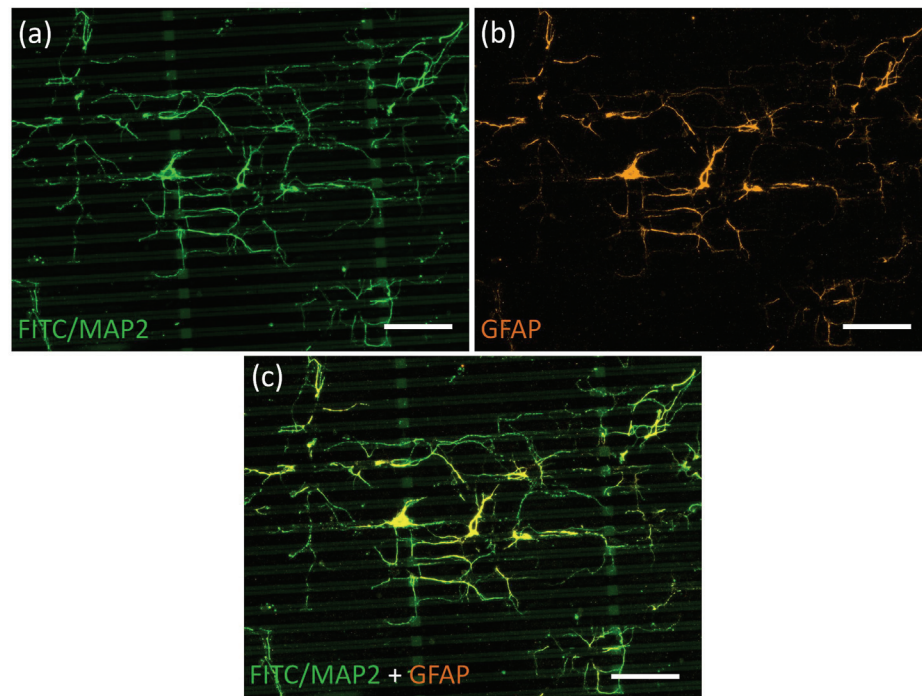


Abbildung 4.54: Fluoreszenzaufnahmen (von verschiedenen Fluoreszenzkanälen und deren Überlagerung) von angefärbten Nervenzellen, die auf strukturierter PLL-Oberfläche kultiviert wurden; Maßstabsbalken entsprechen 75 μm

Für die vorliegende Arbeit wurden zunächst Si/SiO₂-Oberflächen mit strukturierter PLL-Beschichtung (hergestellt in einem In-situ-Abscheidungsprozess, siehe Abschnitt 4.5.1) zum kontrollierten Zellwachstum verwendet. Dazu wurden embryonale, kortikale Rattenneuronen präpariert und auf den Proben kultiviert (gemäß Protokoll B.12 im Anhang). Anschließend wurden die Zellen mit Hilfe einer Antikörperfärbung spezifisch angefärbt. Dabei wurde anti-MAP2 benutzt, um Neuronen spezifisch zu färben (grüne Fluoreszenz) und anti-GFAP, um Gliazellen spezifisch zu färben (rote Fluoreszenz). MAP2 ist ein Mikrotubuli-assoziiertes Protein, das in Neuronen vorkommt, GFAP ist ein saures Gliafaserprotein (*Glial Fibrillary Acidic Protein*). Fluoreszenzaufnahmen einer entsprechenden Probe sind in Abbildung 4.54 gezeigt. Grüne Fluoreszenz zeigen sowohl die Neuronen, die durch anti-MAP2 spezifisch gefärbt werden als auch die PLL-Struktur auf der Oberfläche, da das verwendete Poly-Lysin mit FITC markiert war (Abbildung 4.54 a). Gliazellen wurden mit anti-GFAP angefärbt, so dass sie in der Fluoreszenzaufnahme rot erscheinen (Abbildung 4.54 b). Es fiel auf, dass grün und rot angefärbte Zellen in den gleichen Bereichen auf der Oberfläche zu finden waren. Es ist ein bekanntes Phänomen, dass Neuronen und Gliazellen, die auf

Oberflächen ausgesät werden, meist in unmittelbarer Nähe zueinander wachsen [165]. Dabei wachsen Gliazellen typischerweise direkt auf der Festkörperoberfläche, während Neuronen bevorzugt auf adhärten Gliazellen wachsen. Allerdings ist nicht auszuschließen, dass außerdem eine unspezifische Färbung vorlag. Es ließ sich beobachten, dass die Zellen bevorzugt entlang der Strukturen wuchsen. Auf den mit PLL beschichteten Bereichen wurde die Adhäsion der Zellen erwartungsgemäß besser gefördert als auf der unbeschichteten Si/SiO₂-Oberfläche. Das positiv geladene Poly-Lysin wechselwirkt elektrostatisch mit anionischen Komponenten der Zellmembran und fördert so die Adhäsion der Neuronen [166, 167]. Die entwickelte In-situ-Abscheidung von Poly-Lysin konnte somit als geeignet für die Anwendung des kontrollierten Neuronenwachstums eingestuft werden.

Des Weiteren wurden Oberflächen mit immobilisierten Gold-Nanopartikeln zum kontrollierten Zellwachstum benutzt. Die nanoskaligen Bausteine können durch Anbindung von Thiolen gezielt für die Zelladhäsion funktionalisiert werden. Die Fähigkeit, die Dichte der Nanopartikel auf der Oberfläche einzustellen bietet weiterhin die Möglichkeit, Wechselwirkungen, die bei der Adhäsion eine Rolle spielen, konzentrationsabhängig zu untersuchen [164].

Hier wurden die Gold-Nanopartikel mit Aminogruppen funktionalisiert. Diese können protoniert werden:



In neutraler und saurer wässriger Lösung (etwa unterhalb pH 7.5) liegen die Aminogruppen hauptsächlich als NH₃⁺-Gruppen vor [143, 168]. Die positiven Ladungen sollten, ähnlich wie beim Poly-Lysin, zur Adhäsionsvermittlung der Zellen auf der Oberfläche dienen.

Die schrittweise Immobilisierung und Modifizierung der Nanopartikel ist in Abbildung 4.55 schematisch dargestellt. Ein Zweilagigen-Lacksystem auf Si/SiO₂-Proben wurde mit Hilfe von Nanoimprint Lithographie strukturiert. Die Strukturierung wurde durch RIE auf die Oberfläche übertragen und die freigelegten Fenster wurden mit APTES modifiziert (siehe Abschnitt 4.5.3). Anschließend wurde das Lacksystem mit Aceton von der Oberfläche entfernt (Lift-off). Zurück blieb eine schwach negativ geladene SiO₂-Oberfläche, die strukturiert mit Aminogruppen funktionalisiert war (Abbildung 4.55 a). Anschließend wurden citratstabilisierte Gold-Nanopartikel abgeschieden (siehe Abschnitt 4.6). Da die Citrathülle der Nanopartikel negative Ladungen trägt, wurden die Gold-Nanopartikel durch elektrostatische Wechselwirkung gezielt auf den positiv geladenen, aminofunktionalisierten Bereichen deponiert (Ab-

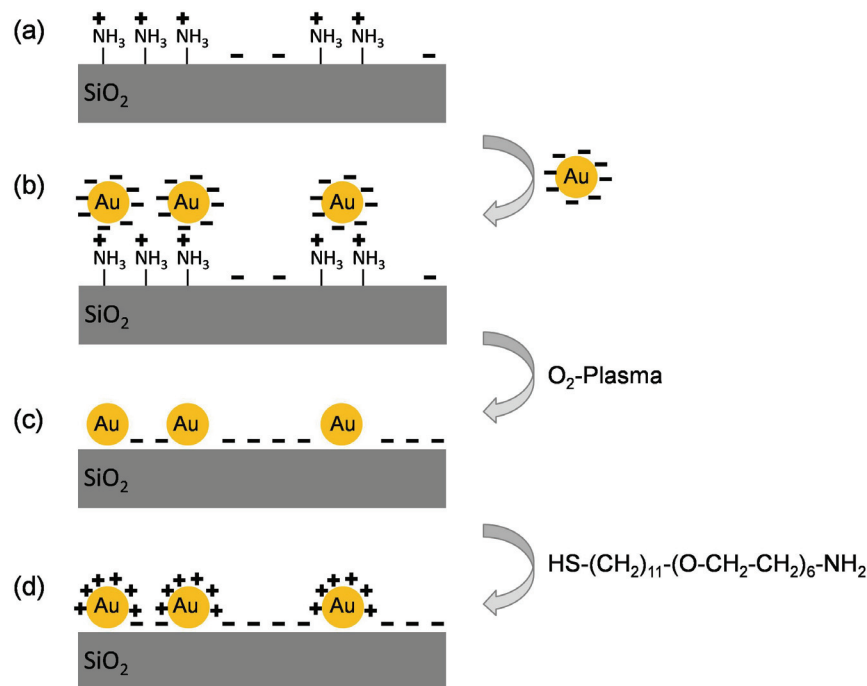


Abbildung 4.55: Schematische Darstellung verschiedener strukturiert funktionalisierter Oberflächen: (a) Modifizierung mit Aminosilan, (b) Immobilisierung citratstabilisierter Gold-Nanopartikel, (c) Entfernung der Citrathülle, (d) Aminofunktionalisierung der Gold-Partikel

bildung 4.55 b). Beim folgenden Schritt wurde die Citrathülle durch Einwirkung eines Sauerstoffplasmas entfernt. Nun befanden sich unbeschichtete Gold-Kolloide strukturiert vor einem SiO_2 -Hintergrund, auf dem durch die Behandlung mit O_2 -Plasma vermehrt negative Ladungen zu erwarten sind (Abbildung 4.55 c). Im letzten Schritt wurden die Gold-Partikel mit Aminoheptaethylglykol-Undekanthiol ($\text{HS}-(\text{CH}_2)_{11}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$) modifiziert. Es wird angenommen, dass die Affinität zwischen Gold und Schwefel zur Anbindung des Aminothiols auf den Gold-Nanopartikeln führte. So entstanden aminofunktionalisierte Gold-Partikel, die in definierten Bereichen zu finden waren (Abbildung 4.55 d).

Um die Kompatibilität von aminofunktionalisierten Gold-Nanopartikeln für Neuronen zu evaluieren, wurden zunächst unstrukturierte Proben verwendet. Rattennervenzellen wurden jeweils mit einer Konzentration von 40000 mL^{-1} auf Oberflächen kultiviert, auf denen Gold-Nanopartikel ungeordnet mit einer Dichte von $(420 \pm 40) \mu\text{m}^{-2}$ immobilisiert und die mit dem oben beschriebenen Prozess aminofunktionalisiert worden waren. Parallel dazu wurden Zellen in gleicher Art und Weise auf Kontrollproben

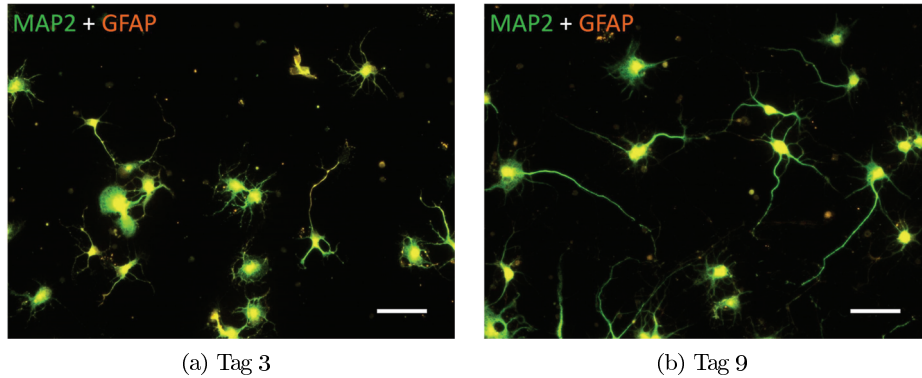


Abbildung 4.56: Fluoreszenzmikroskop-Aufnahmen von Rattenneuronen auf aminofunktionalisierten unstrukturierten Gold-Nanopartikeln, jeweils an Tag 3 und Tag 9 nach Antikörperfärbung mit MAP2 (spezifisch für Neuronen) und GFAP (spezifisch für Gliazellen), Maßstabsbalken entsprechen jeweils 50 μm

ausgesät, die mit dem positiv geladenen Polyelektrolyt Poly-L-Lysin (PLL) beschichtet waren. Das Wachstum der Zellen wurde nach drei und nach neun Tagen untersucht. Nach drei Tagen lässt sich bereits feststellen, ob die Zellen auf der Oberfläche gut adhärieren. Für bioelektronische Anwendungen ist ein Wachstum von neun Tagen interessant, da sich etwa nach Tag 7 Synapsen bilden [169]. Das System sollte entsprechend lange für die Neuronen kompatibel sein. Zur Untersuchung des Zellwachstums wurden jeweils verschiedene Fluoreszenzfärbungen durchgeführt. Einerseits wurden Lebend/Tot-Färbungen eingesetzt unter Verwendung von Calcein, das an lebende Zellen bindet, und Ethidiumhomodimer (EHD), das spezifisch tote Zellen nachweist (Protokoll B.13 im Anhang). Andererseits wurden Antikörperfärbungen verwendet, um mit anti-MAP2 Neuronen und mit anti-GFAP Gliazellen zu färben (Protokoll B.13 im Anhang). Beispielaufnahmen von Zellen auf aminofunktionalisierten Nanopartikeln nach der Antikörperfärbung, jeweils an Tag 3 und Tag 9, sind in Abbildung 4.56 dargestellt. Eine ausführliche Darstellung der verschiedenen fluoreszenzmikroskopischen Aufnahmen ist in Abbildung D.4 und D.5 im Anhang gegeben. Durch Auszählung von Fluoreszenz-Aufnahmen, die jeweils an 10 verschiedenen Bereichen einer Probe gemacht wurden, wurde jeweils der prozentuale Anteil lebender Zellen und die Neuronendichte auf der Oberfläche bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.10 zusammengefasst.

Tabelle 4.10: Auswertung des Zellwachstums (Anteil lebender Zellen und Neuronendichte) auf Nanopartikel-Proben und auf PLL-Kontrollproben jeweils nach 3 und nach 9 Tagen Kultivierung

	PLL-Kontrolle	Nanopartikel-Probe	PLL-Kontrolle	Nanopartikel-Probe
	Tag 3	Tag 3	Tag 9	Tag 9
Anteil lebende Zellen [%]	32 ± 11	40 ± 6	26 ± 7	34 ± 6
Neuronendichte [mm^{-2}]	90 ± 28	93 ± 26	64 ± 19	90 ± 22

Es wurde festgestellt, dass auf sämtlichen Proben Nervenzellen adhärten. An Tag 3 der Kultivierung war der Anteil lebender Zellen auf der Nanopartikel-Probe mit $(40 \pm 6) \%$ geringfügig höher als bei der PLL-Kontrolle $(32 \pm 11) \%$. Die Neuronendichte war mit $(93 \pm 26) \text{mm}^{-2}$ (Nanopartikel-Probe) und $(90 \pm 28) \text{mm}^{-2}$ (PLL-Kontrolle) ähnlich. An Tag 9 war der Anteil lebender Zellen sowohl bei der Nanopartikel-Probe als auch bei der Kontrolle gegenüber den Werten an Tag 3 etwas gesunken. Wieder war der Anteil der lebenden Zellen auf der Nanopartikel-Probe (34 ± 6) geringfügig höher als auf der PLL-Kontrollprobe (26 ± 7) . Die Neuronendichte an Tag 9 auf der PLL-Kontrolle fiel auf $(64 \pm 19) \text{mm}^{-2}$ ab, während die Neuronendichte auf der Nanopartikel-Probe mit $(90 \pm 22) \text{mm}^{-2}$ konstant blieb. Ein Grund für die Verringerung der Neuronendichte auf der Kontrollprobe nach längerer Kultivierung kann eine teilweise Ablösung des Poly-Lysins von der Oberfläche sein. Dies kann ein Ablösen der Zellen von der Oberfläche zur Folge haben. Insgesamt lässt sich aus den beschriebenen Versuchen schließen, dass die aminofunktionalisierten Gold-Nanopartikel mit einer Dichte von $(420 \pm 40) \mu\text{m}^{-2}$ ähnlich gut geeignet waren für die Adhäsion von Rattenneuronen wie mit PLL beschichtete Proben. Für langfristige Kultivierung (9 Tage) erschienen die Nanopartikel-Proben vorteilhafter für die Zelladhäsion als PLL-Proben.

Nun wurden Rattennervenzellen auf den strukturierten, unterschiedlich funktionalisierten Oberflächen (mit APTES, citratstabilisierten Nanopartikeln, unbeschichteten Nanopartikeln und aminofunktionalisierten Nanopartikeln, Abbildung 4.55) ausgesät. Wieder wurden die Zellen zunächst nach einem Wachstum von drei Tagen untersucht. Nach drei Tagen ließ sich bereits feststellen, ob die Zellen auf der Oberfläche adhärten und ob sie bestimmte Bereiche zum Wachstum bevorzugten. Dazu wurden die Zellen mit Calcein (spezifisch für lebende Zellen) angefärbt und mittels Fluoreszenzmikroskopie untersucht. In parallelen Versuchen wurden die Neuronen neun Tage wachsen gelassen und anschließend mit anti-MAP2, spezifisch für Neuronen, und anti-GFAP, spezifisch für Gliazellen, gefärbt. Lichtmikroskopische Bilder wurden mit verschiedenen Kanälen, einmal für die Oberflächenreflektion und zusätzlich

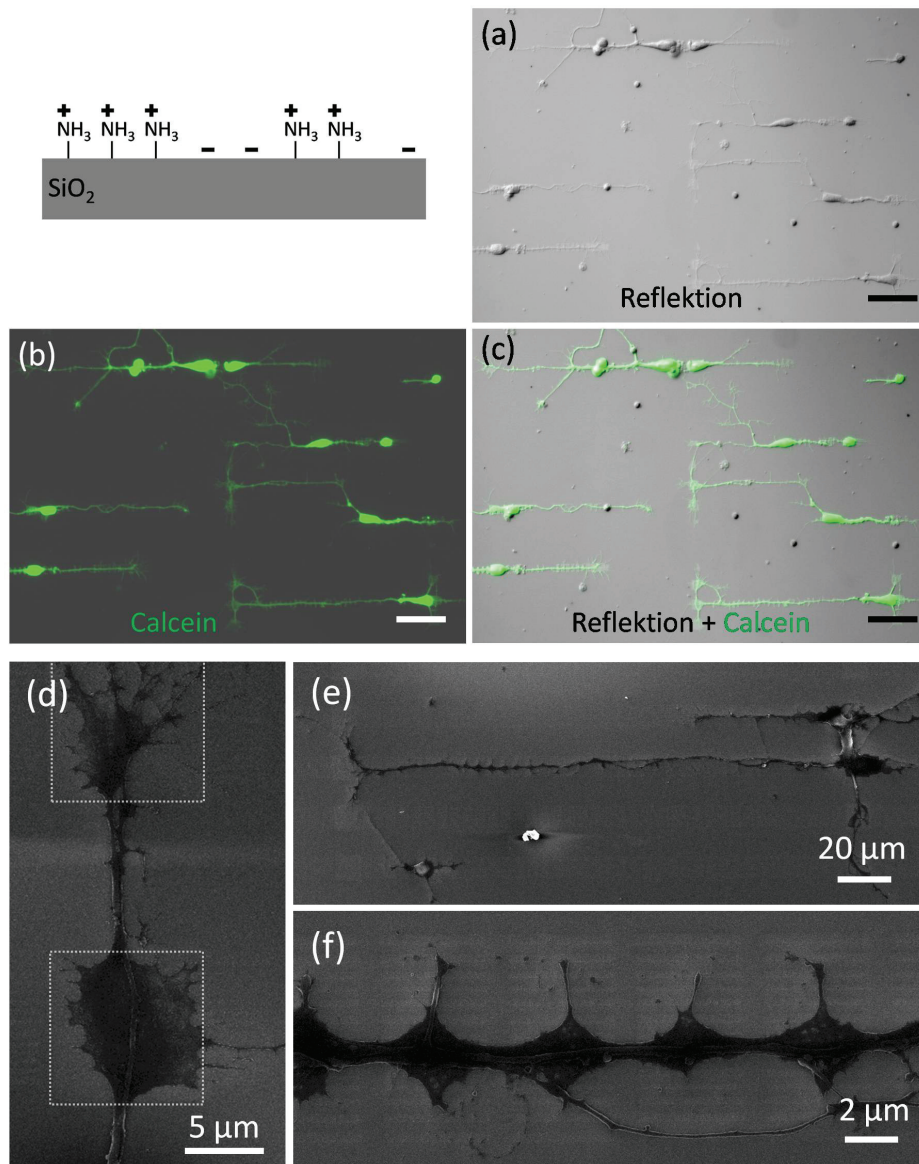


Abbildung 4.57: Neuronen, die **drei Tage** auf APTES-Strukturen kultiviert wurden (Substrat oben links schematisch dargestellt):

(a - c) Lichtmikroskopische Aufnahmen (Maßstabsbalken 50 µm), (a) Reflektion, (b) Fluoreszenz Calcein (spezifisch für lebende Zellen, grün), (c) Überlagerung von (a) und (b)
 (d - f) Elektronenmikroskopische Aufnahmen

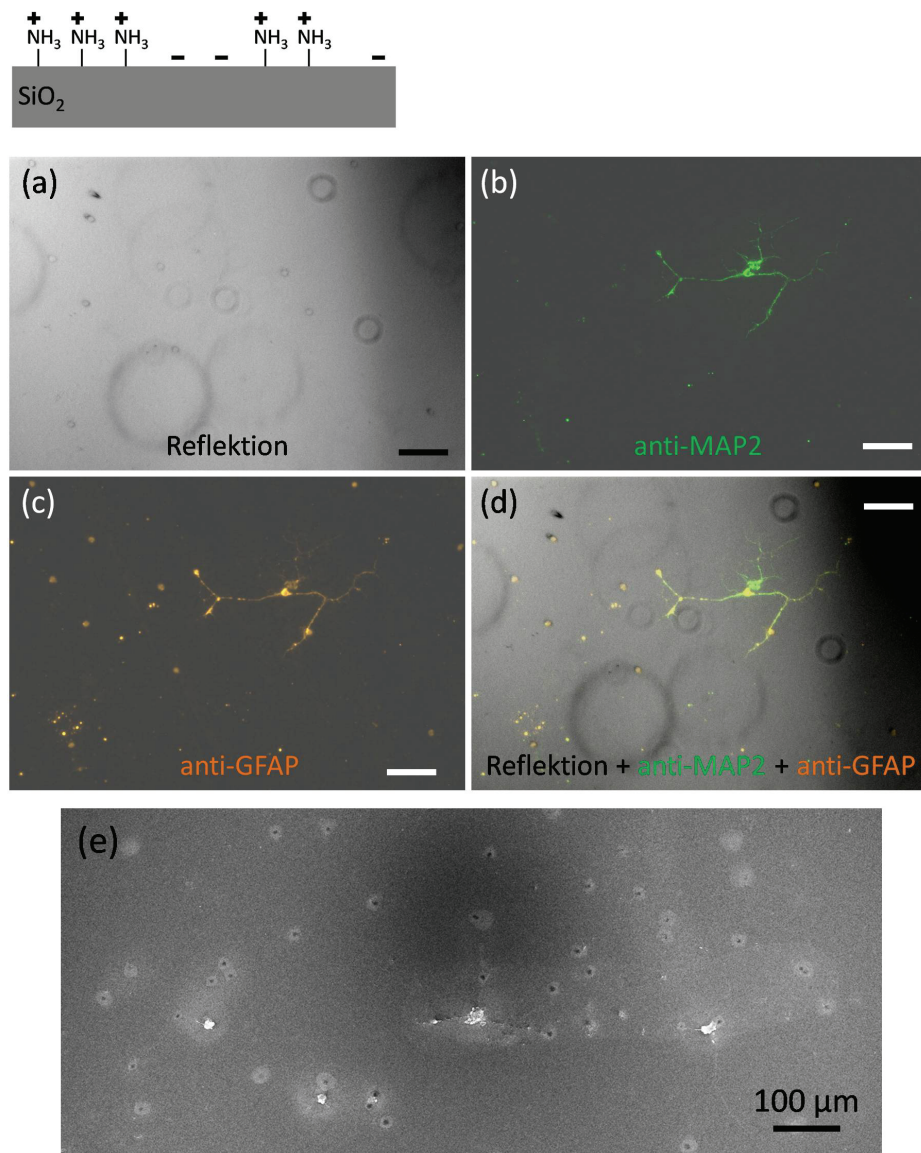


Abbildung 4.58: Neuronen, die **neun Tage** auf APTES-Strukturen kultiviert wurden (Substrat oben schematisch dargestellt):

- (a - d) Lichtmikroskopische Aufnahmen (Maßstabsbalken 50 μm), (a) Reflexion, (b) Fluoreszenz anti-MAP2 (neuronenspezifisch, grün), (c) Fluoreszenz anti-GFAP (gliaspezifisch, rot), (d) Überlagerung von (a), (b) und (c)
 (e) Elektronenmikroskopische Aufnahme

für die verschiedenen Fluoreszenzen, aufgenommen. Des Weiteren wurden die Zellen auf sämtlichen Oberflächen fixiert (gemäß Protokoll B.14), mit einer dünnen Metallschicht besputtert und elektronenmikroskopisch abgebildet.

Zellen, die auf reinen APTES-Strukturen vor einem SiO_2 -Hintergrund ausgesät wurden, wuchsen nach drei Tagen bevorzugt entlang der Molekülstrukturen. In Abbildung 4.57 a bis c sind die entsprechenden lichtmikroskopischen Aufnahmen dargestellt. In (a) ist das Reflektionsbild wiedergegeben, in (b) die grüne Fluoreszenz des Calceins. Bild (c) stellt eine Überlagerung beider Kanäle dar. Obwohl die APTES-Struktur mit Hilfe des Lichtmikroskops nicht zu erkennen war, wurde deutlich, dass die Neuronen gerichtet wuchsen. Die Neuriten verliefen parallel zueinander und breiteten sich flächig auf den APTES-Strukturen aus. In entsprechenden REM-Aufnahmen der Proben nach einer Kultivierung von drei Tagen (Abbildung 4.57 d bis f) ließen sich nicht nur die Zellen, sondern auch die Oberflächenstrukturierung erkennen. Hier wurde bestätigt, dass die Neuronen bevorzugt auf den strukturierten Bereichen adhärten. In der Übersicht war zu beobachten, dass Neurite lange Strecken bis zu $200\text{ }\mu\text{m}$ entlang der APTES-Struktur wuchsen (Abbildung 4.57 e). Die Zellen breiteten sich bevorzugt auf den Bereichen aus, die mit APTES beschichtet waren. Beispiele dafür sind in Abbildung 4.57 d und f gezeigt. In Bild (d) breiten sich die Neuriten auf den vollständig mit APTES beschichteten Quadraten mit Ausdehnungen von $10\text{ }\mu\text{m} \times 10\text{ }\mu\text{m}$ aus (hervorgehoben durch den gestrichelten Rahmen). Auch auf mit APTES modifizierten Linienblöcken, dargestellt in Bild (f), war vermehrt ein Spreiten der Zellen zu beobachten. Das zeigte, dass in diesen Bereichen die Adhäsion der Zellen zum Substrat besonders gut war. Als Grund für die gute Adhäsion der Zellen ist, analog zu dem Polyelektrolyten PLL, die positive Ladung der NH_3^+ -Gruppen denkbar. Bei einem pH-Wert des verwendeten Mediums von etwa 7 sollten die Aminogruppen der APTES-Moleküle größtenteils protoniert sein [143, 168]. Anionische Membrankomponenten der Zellen werden von den APTES-Bereichen elektrostatisch angezogen. Die eher negativ geladenen SiO_2 -Bereiche wurden zugunsten der aminofunktionalisierten Bereiche gemieden.

Nach einem Wachstum von neun Tagen (Abbildung 4.58) konnten sowohl mit Lichtmikroskopie als auch mit REM nur vereinzelt adhärte Zellen auf der APTES-Probe gefunden werden. Eine deutlich bevorzugte Wachstumsrichtung war bei diesen vereinzelt Neuronen nicht zu beobachten. Die überwiegende Zahl sowohl der Gliazellen als auch der Neuronen schien nach einer Kultivierung von neun Tagen abgestorben zu sein. Möglicherweise kam es zu einer Ablösung der APTES-Moleküle von der Oberfläche, die ebenfalls zur Ablösung der adhärten Zellen führte.

Auf den Oberflächen mit strukturiert immobilisierten, citratstabilisierten Nanopartikeln waren nach drei Tagen adhärierte Zellen zu finden (Abbildung 4.59). Trotz der negativen Ladungen der Nanopartikel-Hülle und des SiO_2 -Hintergrunds wuchsen einige Neuronen auf dieser Oberfläche. Die negativen Ladungen schienen somit innerhalb von drei Tagen keine stark adhäsionshemmende Wirkung zu haben. Offenbar in Ermangelung besser geeigneter Bereiche, wie sie im vorangegangenen Versuch vorhanden waren, besiedelten die Zellen hier negativ geladene Oberflächen. Die mit Nanopartikeln dekorierten Strukturen waren im Reflektionsbild sehr gut zu erkennen (Abbildung 4.59 b). Die vorhandenen Zellen wuchsen nicht erkennbar entlang der Strukturen, sondern ungeordnet über die Strukturen hinweg ohne die Nanopartikel oder den SiO_2 -Hintergrund zu bevorzugen. Der Kontrast zwischen den verschiedenen negativ geladenen Bereichen schien für das Zellwachstum nach drei Tagen nicht signifikant zu sein. Auch die Topographie der Gold-Nanopartikel mit mittlerem Durchmesser von 20 nm hatte offenbar weder einen adhäsionsfördernden noch -hemmenden Effekt. Die elektronenmikroskopische Untersuchung zeigte ähnliche Ergebnisse. Übersichtsaufnahmen zeigten, dass die Neuriten ungerichtet über die Oberfläche wuchsen (Abbildung 4.59 d). In Nahaufnahmen wurde deutlich, dass die Neuriten sowohl an den Nanopartikeln als auch an der unbeschichteten SiO_2 -Oberfläche adhärierten (Abbildung 4.59 e). Auch ein Ausbreiten der Zellen wurde gleichermaßen auf den verschiedenen Oberflächenbereichen beobachtet (c).

Nach neun Tagen Kultivierung waren auch bei der Probe mit citratstabilisierten Nanopartikeln nur noch sehr vereinzelt adhärierte Zellen zu finden (Abbildung 4.60 a bis d). Auch hier schienen die meisten Zellen nach der längeren Zeit abgestorben zu sein. Bei REM-Untersuchungen dieser Proben zeigte sich, dass die wenigen noch vorhandenen Zellen die SiO_2 -Oberfläche gegenüber den citratstabilisierten Nanopartikeln bevorzugten (Abbildung 4.60 e). Die Neuriten wuchsen quer über die Nanopartikel-Strukturen, breiteten sich aber hauptsächlich auf der SiO_2 -Oberfläche aus. Offenbar bestand nach längerer Wachstumsphase doch ein für die Zellen signifikanter Kontrast zwischen negativ geladenen Nanopartikeln und negativ geladener SiO_2 -Oberfläche. Es ist anzunehmen, dass die Citrathülle der Nanopartikel eine größere negative Ladungsdichte trägt als die SiO_2 -Oberfläche. Erwartungsgemäß besiedelten die Zellen die Flächen mit geringerer negativer Ladungsdichte. Dass dieser Effekt erst nach neun Tagen auftrat, könnte auf einen nur minimalen Ladungskontrast hindeuten. Möglicherweise werden die Nanopartikel auch wegen ihrer Topographie von den Zellen gemieden. Dazu lässt sich wegen der Überlagerung der Effekte keine eindeutige Aussage treffen.

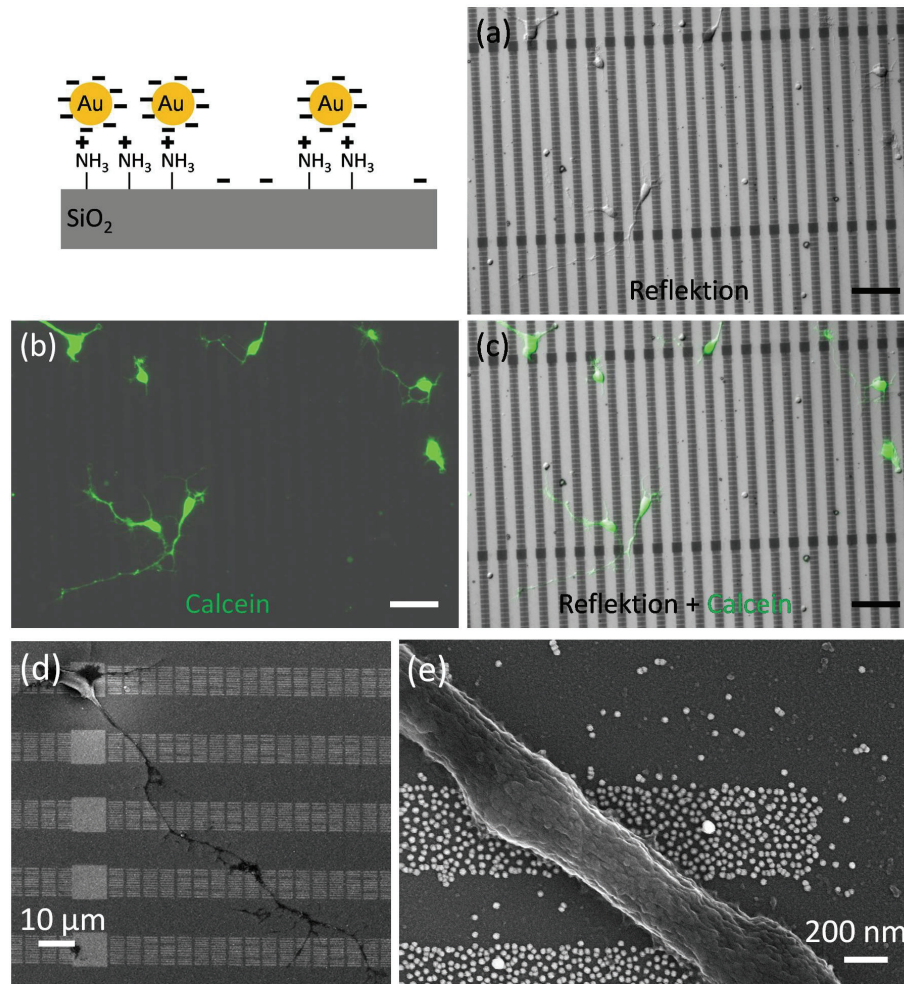


Abbildung 4.59: Neuronen, die **drei Tage** auf Strukturen mit citratstabilisierten Gold-Nanopartikeln kultiviert wurden (Substrat oben links schematisch dargestellt):

- (a - c) Lichtmikroskopische Aufnahmen (Maßstabsbalken $50\ \mu\text{m}$), (a) Reflektion, (b) Fluoreszenz Calcein (spezifisch für lebende Zellen, grün), (c) Überlagerung von (a) und (b)
- (d - e) Elektronenmikroskopische Aufnahmen

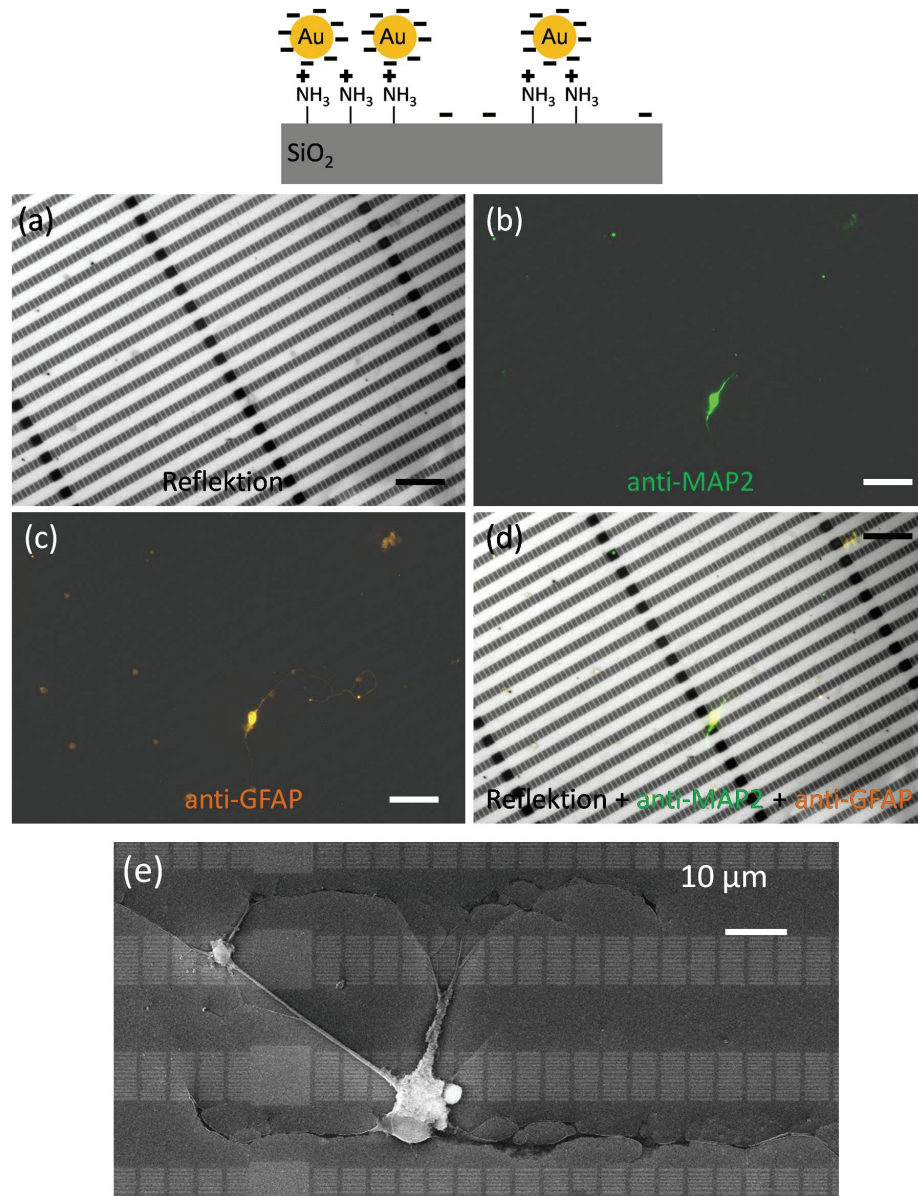


Abbildung 4.60: Neuronen, die **neun Tage** auf Strukturen mit citratstabilisierten Gold-Nanopartikeln kultiviert wurden (Substrat oben schematisch dargestellt): (a - d) Lichtmikroskopische Aufnahmen (Maßstabsbalken 50 μm), (a) Reflexion, (b) Fluoreszenz anti-MAP2 (neuronenspezifisch, grün), (c) Fluoreszenz anti-GFAP (gliaspezifisch, rot), (d) Überlagerung von (a), (b) und (c) (e) Elektronenmikroskopische Aufnahme

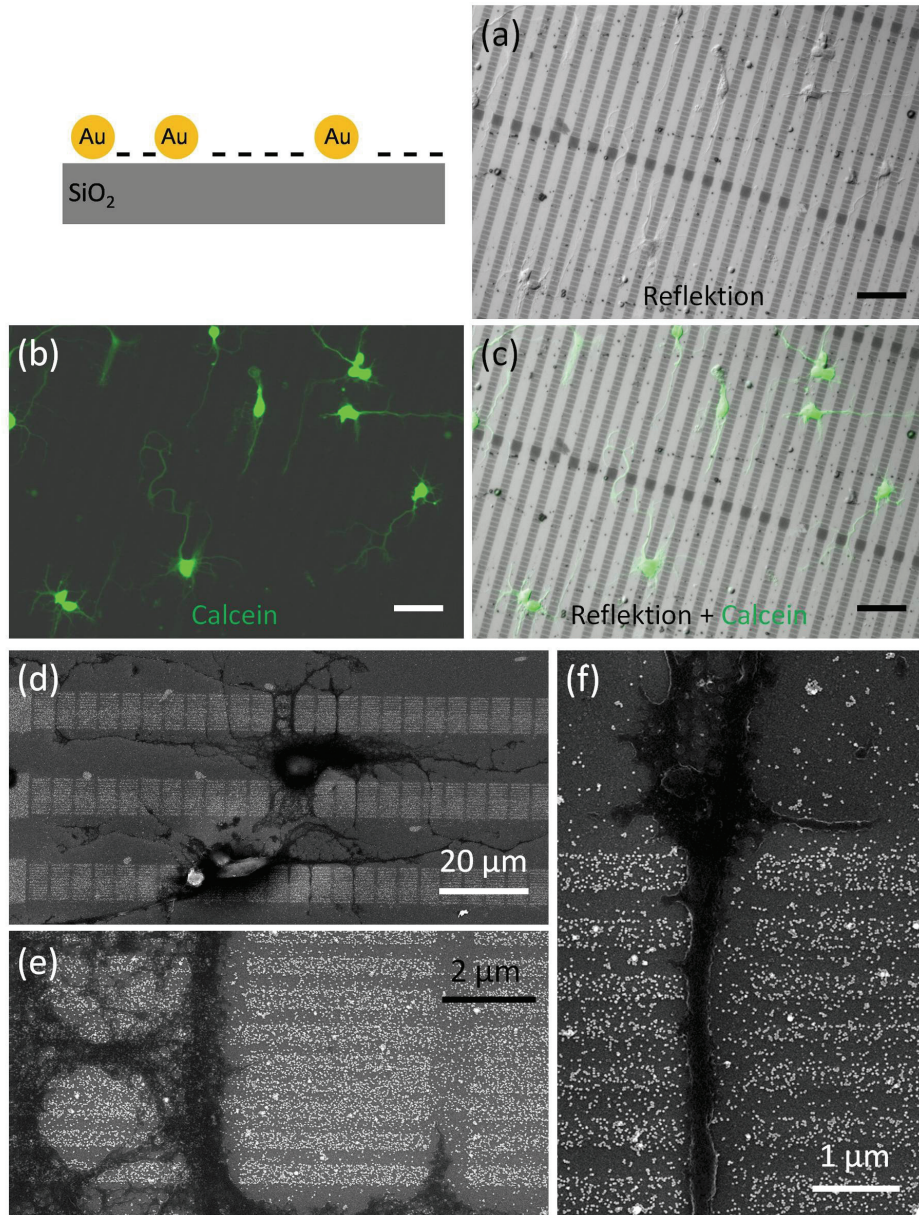


Abbildung 4.61: Neuronen, die **drei Tage** auf Strukturen mit unbeschichteten Gold-Nanopartikeln kultiviert wurden (Substrat oben links schematisch dargestellt):

(a-c) Lichtmikroskopische Aufnahmen (Maßstabsbalken 50 µm), (a) Reflektion, (b) Fluoreszenz Calcein (spezifisch für lebende Zellen, grün), (c) Überlagerung von (a) und (b)
 (d-f) Elektronenmikroskopische Aufnahmen

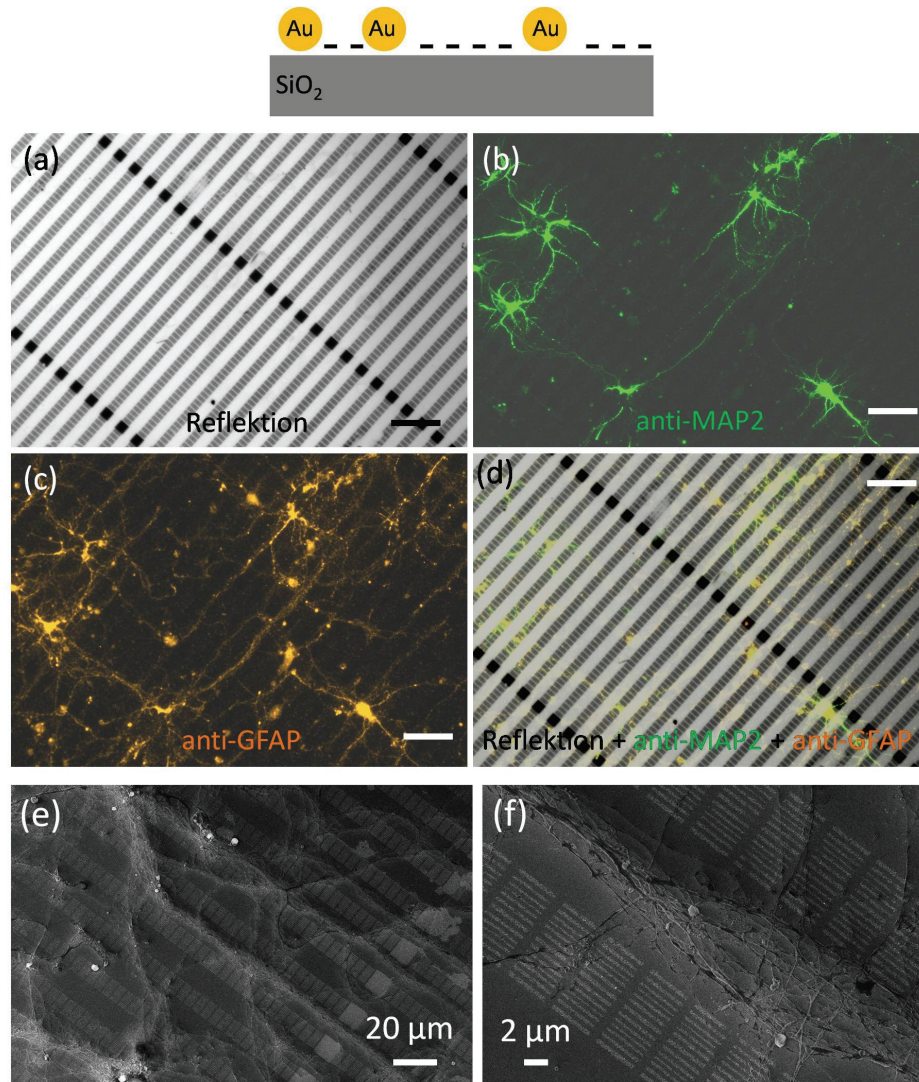


Abbildung 4.62: Neuronen, die **neun Tage** auf Strukturen mit unbeschichteten Gold-Nanopartikeln kultiviert wurden (Substrat oben schematisch dargestellt): (a - d) Lichtmikroskopische Aufnahmen (Maßstabsbalken 50 µm), (a) Reflektion, (b) Fluoreszenz anti-MAP2 (neuronenspezifisch, grün), (c) Fluoreszenz anti-GFAP (gliaspezifisch, rot), (d) Überlagerung von (a), (b) und (c) (e - f) Elektronenmikroskopische Aufnahme

Auf Proben mit Gold-Nanopartikeln, bei denen die Citrathülle durch Plasmabehandlung entfernt wurde, konnten nach drei Tagen ebenfalls lebende und adhärierende Nervenzellen gefunden werden (Abbildung 4.61). Die Zellen wuchsen in diesem Fall hauptsächlich entlang einer Vorzugsrichtung. An der überlagerten Aufnahme von Reflektions- und Fluoreszenzbild (Abbildung 4.61 c) ließ sich erkennen, dass die Zellen hauptsächlich zwischen den Nanopartikel-Strukturen wuchsen. Die blanke SiO_2 -Oberfläche wurde gegenüber den „nackten“ Gold-Kolloiden bevorzugt. Diese Beobachtung wurde anhand der REM-Untersuchungen bestätigt. Die entsprechenden Aufnahmen sind in Abbildung 4.61 d bis f dargestellt. In der Übersichtsaufnahme (d) sind zwei Zellen zu sehen, deren Zellkörper sich zwischen oder am Rand der Kolloid-Strukturen befanden. Auffällig war, dass die Neuriten der Zellen hauptsächlich auf partikelfreier Oberfläche adhärten. Selbst freie Bereiche mit lateralen Ausdehnungen von etwa 400 nm wurden erkannt und besiedelt (Abbildung 4.61 f). Die reine Gold-Oberfläche war demnach adhäsionshemmend für die Neuronen, die bevorzugt auf der negativ geladenen SiO_2 -Oberfläche adhärten. In den REM-Aufnahmen war außerdem zu erkennen, dass die Nanopartikel-Bereiche hier nicht sauber definiert waren. Grund dafür war möglicherweise die Plasma-Behandlung, die zur Zerstörung der Citrathülle führte. Somit war offenbar die elektrostatische Wechselwirkung der Partikel mit der Oberfläche geschwächt und es kam zu einer Dislokation der Kolloide. Dieses Verhalten wurde allerdings nur vereinzelt beobachtet. Größtenteils blieben die Nanopartikel-Strukturen auch nach Plasma-Behandlung intakt.

Nach neun Tagen Kultivierung auf unbeschichteten Gold-Nanopartikeln zeigte sich ein ähnliches Bild (Abbildung 4.62). Es waren noch immer zahlreiche Zellen zu finden, die auf der aktivierten SiO_2 -Oberfläche adhärten. Sowohl Glia- als auch Nervenzellen mieden die unbeschichteten Gold-Nanopartikel und wuchsen vorzugsweise auf der Oxidoberfläche. Auch die REM-Aufnahmen zeigen entsprechende Ergebnisse (Abbildung 4.62 e und f). Möglicherweise adhärten die Neuronen in diesem Fall auch deshalb bevorzugt auf dem SiO_2 -Hintergrund, weil sich an die durch O_2 -Plasma aktivierte Oberfläche Proteine aus der Lösung anlagerten.

Zuletzt wurden die Nanopartikel-Strukturen untersucht, deren Oberflächen mit Amino-hexaethylenglykol-Undekanthiol funktionalisiert worden waren. Der Ladungs-kontrast war ähnlich wie bei der ersten Probe, bei der die Strukturen mit APTES modifiziert waren. Auf den Strukturen waren protonierte Aminogruppen vorhanden, während der SiO_2 -Hintergrund negative Ladungen aufwies. Wieder zeigte sich, dass die Neuronen nach drei Tagen entlang einer Vorzugsrichtung wuchsen (Abbildung 4.63). Die Zellen wuchsen hauptsächlich auf den aminofunktionalisierten

Nanopartikel-Strukturen. Die Zellen bevorzugten die, im Gegensatz zum vorangegangenen Versuch, positiv geladenen Kolloid-Bereiche gegenüber der unbeschichteten SiO_2 -Oberfläche. Bei näherer Betrachtung mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops wurden diese Beobachtungen bestätigt (Abbildung 4.63 d bis g). Die Neuriten wuchsen entlang der Nanopartikel-Strukturen und breiteten sich teilweise großflächig auf diesen Strukturen aus (d, f). Damit wurde erneut die adhäsionsvermittelnde Wirkung der NH_3^+ -Gruppen gezeigt. Ein negativer Effekt der Nanopartikel-Topographie konnte nicht beobachtet werden.

Auch nach einer Kultivierung von neun Tagen waren zahlreiche adhärierte Zellen, sowohl Gliazellen als auch Neuronen, auf den aminofunktionalisierten Nanopartikeln vorhanden (Abbildung 4.64). Nach wie vor wuchsen diese Zellen bevorzugt entlang der Nanopartikel-Strukturen und adhärierten mit großer Kontaktfläche auf den Bereichen, die mit Nanopartikeln dekoriert waren. Hier wurde also ein wichtiger Unterschied zu den reinen APTES-Strukturen beobachtet. Während auf den APTES-Strukturen nach neun Tagen fast keine adhärierten Zellen mehr vorhanden waren, konnten auf den aminofunktionalisierten Nanopartikeln auch nach neun Tagen adhärierte und gerichtet gewachsene Zellen gefunden werden. Die hergestellten und modifizierten Nanopartikel-Strukturen erscheinen demnach sehr gut geeignet für kontrolliertes Neuronenwachstum. Der gezeigte Vorteil gegenüber reinen APTES-Strukturen könnte verschiedene Gründe haben. Einerseits scheint es nicht zu einer Ablösung der Nanopartikel von der Oberfläche zu kommen, wie anhand der REM-Aufnahmen deutlich ist (Abbildung 4.64 e und f). Des Weiteren könnte die Topographie der Nanopartikel eine Rolle spielen. Möglicherweise können die Partikel den Zellen als Ankerpunkte dienen, die zu einer besseren Adhäsion als auf einer glatten Oberfläche führen. Ein weiterer Unterschied zwischen der APTES-modifizierten Oberfläche und der Oberfläche mit den NH_2 -funktionalisierten Nanopartikeln ist die Dichte der positiven Ladungen. Während die erstgenannte Oberfläche innerhalb der Strukturen vollständig mit APTES beschichtet wurde und somit eine hohe Dichte an positiven Ladungen aufweist, wird bei der zweitgenannten Oberfläche eine niedrigere Ladungsdichte erwartet, da nur die Nanopartikel als Träger der positiven Ladungen fungieren. Da die Nanopartikel bei zweidimensionaler Projektion etwa 24 % der Fläche auf den Strukturen bedecken, ist die Dichte der Aminogruppen gegenüber einer vollständig silanisierten Oberfläche deutlich geringer. Möglicherweise gibt es eine optimale Ladungsdichte für die Adhäsion der Zellen, die nicht maximaler Bedeckung entspricht.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass durch Kombination aus Nanoimprint Lithographie als Top-Down-Ansatz und der Immobilisierung von Nanopartikeln als

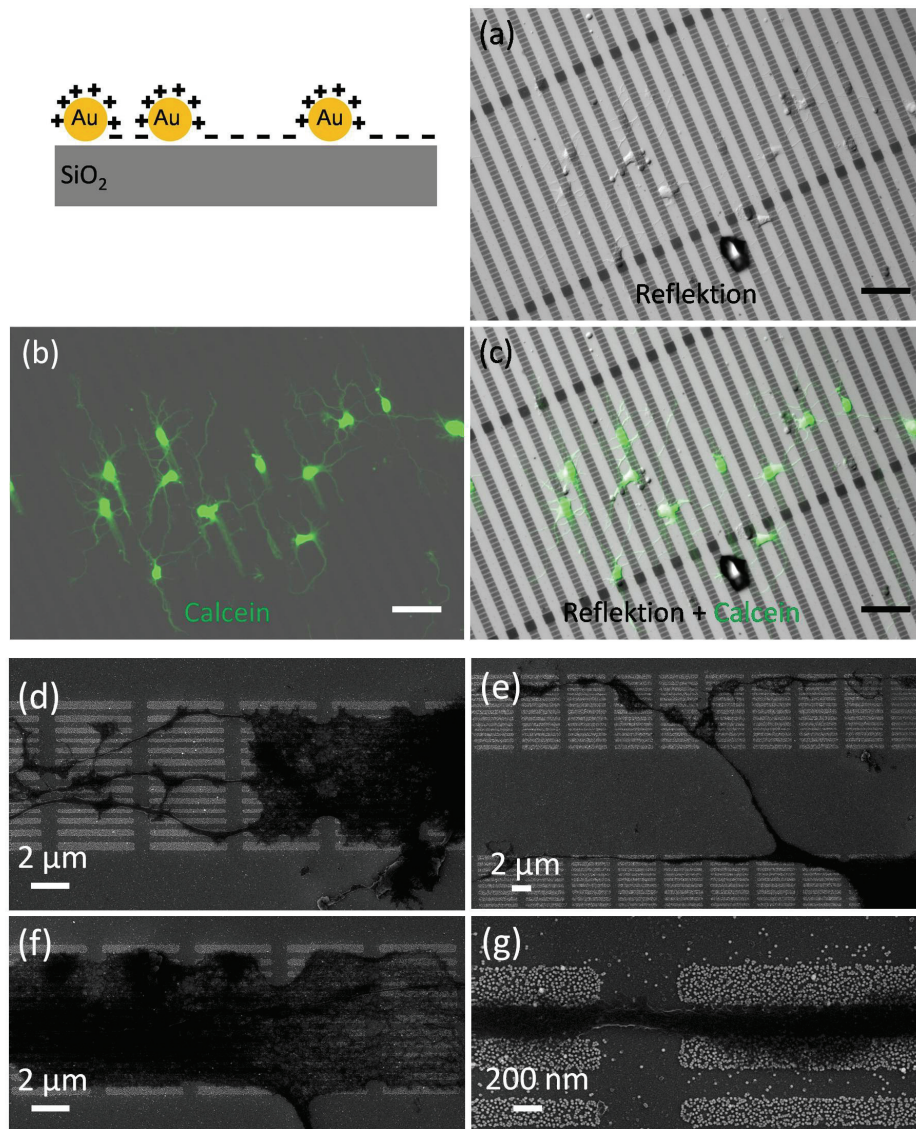


Abbildung 4.63: Neuronen, die **drei Tage** auf Strukturen mit aminofunktionalisierten Gold-Nanopartikeln kultiviert wurden (Substrat oben links schematisch dargestellt):

- (a - c) Lichtmikroskopische Aufnahmen (Maßstabsbalken 50 μm), (a) Reflexion, (b) Fluoreszenz Calcein (spezifisch für lebende Zellen, grün), (c) Überlagerung von (a) und (b)
- (d - g) Elektronenmikroskopische Aufnahmen

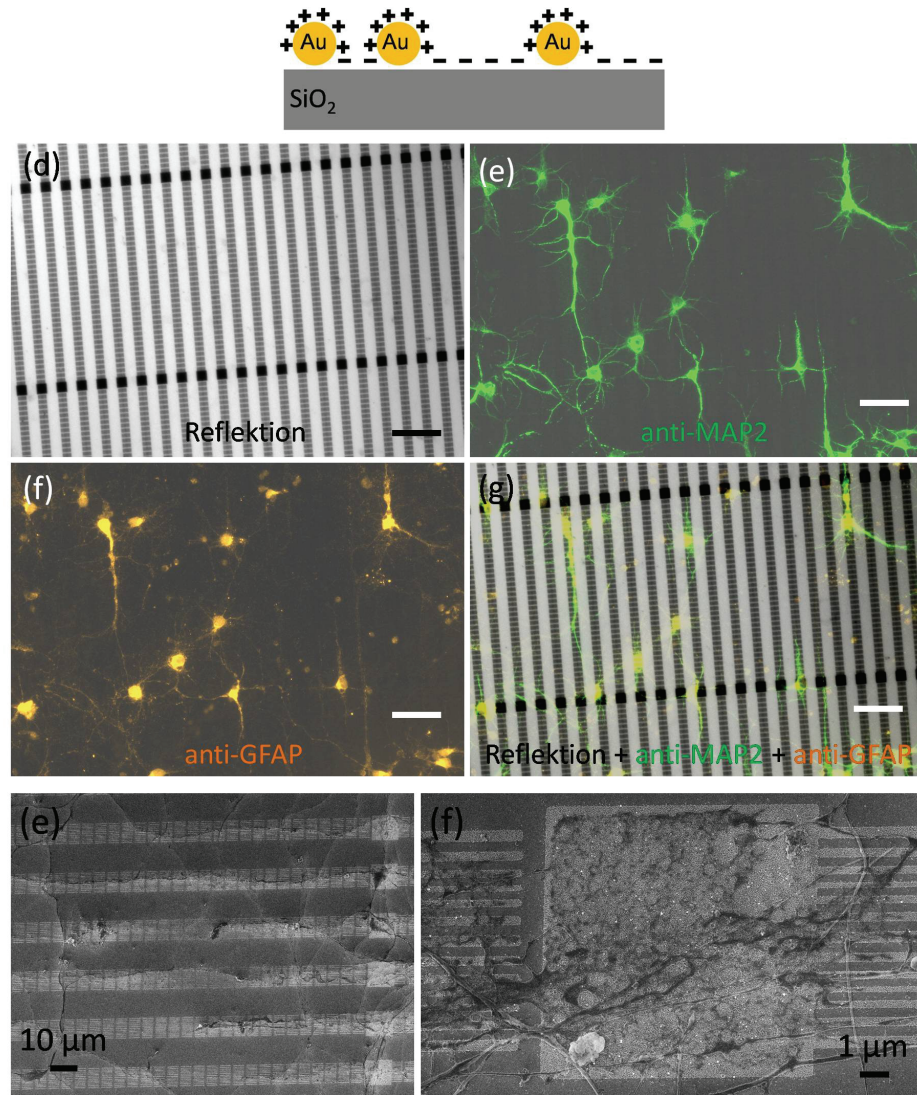


Abbildung 4.64: Neuronen, die **neun Tage** auf Strukturen mit aminofunktionalisierten Gold-Nanopartikeln kultiviert wurden (Substrat oben schematisch dargestellt):

(a-d) Lichtmikroskopische Aufnahmen (Maßstabsbalken 50 μm), (a) Reflexion, (b) Fluoreszenz anti-MAP2 (neuronenspezifisch, grün), (c) Fluoreszenz anti-GFAP (gliaspezifisch, rot), (d) Überlagerung von (a), (b) und (c)
 (e-f) Elektronenmikroskopische Aufnahme

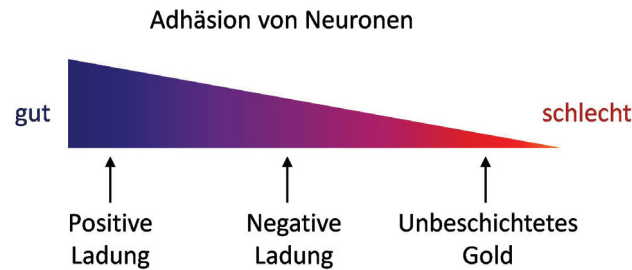


Abbildung 4.65: Adhäsionsgradient von Neuronen auf Oberflächen mit positiven Ladungen, negativen Ladungen oder unbeschichtetem Gold

Bottom-Up-Ansatz geeignete Oberflächen zum kontrollierten Neuronenwachstum hergestellt wurden. Schrittweise hergestellte Substrate konnten gezielt eingesetzt werden, um Zellen gerichtet auf der Oberfläche wachsen zu lassen. Die strukturierten Bereiche waren zunächst durch Aminogruppen adhäsiv, dann durch unbeschichtete Gold-Nanopartikel repulsiv und schließlich durch aminofunktionalisierte Gold-Nanopartikel wieder adhäsiv für Zellen. Somit steht eine flexible Oberfläche zur Verfügung, die, je nach Anwendung, mit zelladhäsiven oder -repulsiven Strukturen versehen werden kann. Es zeigte sich, dass aminofunktionalisierte Nanopartikel vorteilhaft gegenüber homogenen APTES-Strukturen für langfristige Zelladhäsion sind, obwohl bei beiden die adhäsionsfördernden Aminogruppen vorhanden sind. Dieses Verhalten ist besonders für Anwendungen in der Bioelektronik interessant, da Neuronen erst nach längerer Kultivierung über Synapsen kommunizieren.

Anhand der beschriebenen Versuche ließ sich ein Adhäsionsgradient der Neuronen auf den verschiedenen getesteten Oberflächen herleiten (Abbildung 4.65). Auf Flächen mit positiven Ladungen war die Adhäsion am besten. Weniger gut adhärierten die Zellen auf Oberflächen mit negativen Ladungen, bevorzugten diese aber gegenüber unbeschichtetem Gold.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde die Nanoimprint Lithographie als Methode zur gezielten Oberflächenstrukturierung für Anwendungen in der Bioelektronik verwendet. Dabei ergaben sich zwei Schwerpunkte. Einerseits wurden allgemeine technologische Aspekte der Nanoimprint Lithographie untersucht. Andererseits wurden Strukturierungsprozesse, die Relevanz für bioelektronische Anwendungen besitzen, unter Verwendung der Nanoimprint Lithographie entwickelt.

Die Methode der Nanoimprint Lithographie ermöglicht parallelen Strukturübertrag durch einen Prägeprozess mit extrem hoher Auflösung [7]. Als zentrales Element zur Strukturierung mittels NIL wird ein Stempel benötigt. Da dessen Struktur die mögliche Auflösung des Imprints vorgibt, ist es lohnenswert, ein besonderes Augenmerk auf die Mold-Herstellung zu richten. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Stempel aus verschiedenen Materialien erzeugt. Zunächst wurden Quarzstempel, wie sie für die UV-basierte Nanoimprint Lithographie häufig zum Einsatz kommen [8, 24, 25, 26], mit kleinsten Ausdehnungen von etwa 330 nm erzeugt. Die Herstellung höher aufgelöster Strukturen in Quarz wäre durch eine intensive Untersuchung und Optimierung des Prozesses sicherlich möglich gewesen, wurde aber im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Statt den zeit- und kostenintensiven Herstellungsprozess für Quarzstempel zu optimieren, wurde an alternativen Stempelherstellungsprozessen für die UV-NIL gearbeitet. Mit einem vergleichsweise einfachen Prozess konnten Silicium/HSQ-Stempel mit Strukturgrößen bis in den sub-10 nm-Bereich hergestellt werden. Das stimmt gut mit früheren Publikationen überein, in denen HSQ als hochauflösender Lack für die Elektronenstrahlolithographie beschrieben wird [114, 55, 56]. Durch Abformung konnten die in HSQ erzeugten Muster in verschiedene Polymermaterialien übertragen werden. Dieser Prozess bietet die Möglichkeit, in wenigen Schritten kostengünstige, UV-NIL-kompatible Stempel mit hochaufgelösten Strukturen herzustellen. In Polymermaterialien abgeformte Stempel werden standardmäßig

in der Soft Lithographie [1] gebraucht und gewinnen auch auf dem Gebiet der (Soft) Nanoimprint Lithographie an Bedeutung [31, 33, 20, 45]. Dabei wird meist auf das Material PDMS zurückgegriffen, obwohl es einige Eigenschaften besitzt, die für eine hochqualitative Replikation ungünstig sind. So kann eine gute Strukturierung z.B. durch Quellen und Ausbluten des PDMS-Stempels gefährdet sein. Im Rahmen dieser Arbeit wurde deshalb gezielt mit alternativen Stempelmaterialien gearbeitet. Surlyn und Fluon wurden als neue Materialien für diesen Zweck eingeführt. Dabei handelt es sich um Polymerfolien, die im großtechnischen Maßstab hergestellt werden. Sie sind daher kostengünstig und von gleichbleibender Qualität. Quellen oder Ausbluten wurde bei diesen Materialien nicht beobachtet. Es konnte gezeigt werden, dass mit diesen vergleichsweise steifen Polymerstempeln Strukturierung bis in den Größenbereich von 30 nm reproduzierbar möglich ist. Im Gegensatz zu üblicherweise moderaten Drücken bei der Soft UV-NIL wurde hier mit einem hohen Druck von 38 bar gearbeitet. Die Möglichkeit, hohe Drücke zu verwenden ist wünschenswert, da so enger Kontakt zwischen Substrat und Stempel garantiert und eine homogene Lackverteilung ermöglicht wird. Originale Strukturen und geprägte Strukturen wurden systematisch untersucht und zeigten gute Übereinstimmung. Die entwickelte Methode hebt sich damit von anderen Arbeiten ab, bei denen hochaufgelöste Strukturierung mit Polymerstempeln nur bei sanften Bedingungen, d.h. niedrigen Drücken, erzielt wurde [31]. Die steifen Polymermaterialien Surlyn und Fluon wurden somit durch Nachweis ihrer guten Replikationseigenschaften als vielversprechende Alternativen zu den weichen PDMS-Stempeln identifiziert.

Eine Herausforderung bei der Soft UV-NIL sind mögliche Deformationen, für die weiche Stempel bei dem Druckprozess besonders anfällig sind. Um Verformungen reduzieren oder sogar gänzlich vermeiden zu können, ist es notwendig, das Deformationsverhalten der Stempel zu kennen. Zu diesem Zweck wurde die Verformung von Nanostrukturen auf weichen Polymer-Stempeln eingehend untersucht. PFPE-Stempel, die bei niedrigen Drücken ein ausgezeichnetes Replikationsverhalten aufweisen [33, 20], zeigten bei Nanoimprint-Versuchen mit hohem Druck signifikante Verformung. Einzelne Stempelstrukturen (mit großem Abstand zueinander) wurden während des Prozesses deutlich verbreitert. Um den Einfluss der mechanischen Eigenschaften des Stempels auf die Strukturtreue zu untersuchen, wurde die chemische Zusammensetzung des Stempelmaterials variiert. So hergestellte und für die Nanoimprint Lithographie verwendbare Stempel besaßen Elastizitätsmoduln zwischen 1.8 und 6.2 MPa. Für diesen Bereich wurde keine Abhängigkeit des Replikationsverhaltens von der Steifigkeit der Stempel festgestellt, sämtliche Stempel erfuhren signifikante Deformation. Bei näherer Untersuchung der relativen Verformung einzelner Stempelstrukturen konnte eine Abhängigkeit von der Strukturgröße beobachtet werden. Kleine Strukturen waren

empfindlicher gegenüber Deformation als größere Strukturen. Die Versuche bestätigten experimentell, was anhand theoretischer Berechnungen erwartet wurde [41]. Durch Anpassung des Abstands der Strukturen und Erhöhung der Strukturdichte konnte die absolute Deformation der Strukturen verringert werden. Auch die Abhängigkeit der relativen Verformung von der Strukturgröße konnte so unterdrückt werden. Es wurde deutlich, dass für die Replikation benachbarte Strukturen eine große Rolle spielen. Die gewonnenen Erkenntnisse tragen dazu bei, optimierte Design-Regeln für die hochaufgelöste Soft UV-NIL zu entwickeln. Die Aufklärung des Deformationsmechanismus selbst wurde hier nicht betrieben, erscheint aber im Rahmen weiterführender Arbeiten zu diesem Thema als sinnvoll und notwendig.

Mit verschiedenen hergestellten Stempeln wurden die Prozesse der thermischen und der UV-basierten Nanoimprint Lithographie näher untersucht. Dabei lag der Schwerpunkt auf der Optimierung der Prozesse in Hinblick auf die Strukturierungsgüte und die Verwendbarkeit in weiteren Bearbeitungsschritten. Bei der thermischen Nanoimprint Lithographie wurde der Einfluss der Parameter Temperatur und Druck untersucht. Wie erwartet, konnte die Fließfähigkeit des Lacks und damit die Qualität des Imprints durch Erhöhung von Temperatur und Druck verbessert werden [10]. Für nachfolgende Ätzschritte ist eine dünne Restschicht vorteilhaft. Hier konnte bei der T-NIL die Restschichtdicke nur durch Verringerung der Originalschichtdicke signifikant minimiert werden, während Temperatur und Druck wenig Einfluss hatten. Bei der UV-NIL konnte die Restschichtdicke ebenfalls durch Verwendung einer dünneren Originalschichtdicke verringert werden. Außerdem führte eine Erhöhung der Pragedauer zur Verringerung des Residual Layers. Insgesamt wurde die UV-basierte Methode als vorteilhaft gegenüber T-NIL identifiziert. Da UV-Lack eine bessere Fließfähigkeit besitzt, werden Strukturen deutlich schneller vollständig gefüllt und es entsteht eine homogenere Lackverteilung. Auch die Optimierung der Restschichtdicke führte zu einem besseren Ergebnis. Anhand von Ätzversuchen wurde außerdem festgestellt, dass ein UV-Lacksystem, bestehend aus zwei Lagen Lack, für die Übertragung der geprägten Strukturen in ein darunterliegendes Substrat besser geeignet ist als ein Einlagenlacksystem.

Nach der intensiven Untersuchung der verschiedenen technologischen Aspekte wurde die Soft UV-NIL als Methode zur anwendungsorientierten Prozessentwicklung verwendet. Es wurde ein UV-NIL-Prozess ausgearbeitet, der auf einem Zweilagenn-Lacksystem basiert, bestehend aus PMMA als Basislack und einem UV-Lack als deformierbare Schicht. Lacksysteme solcher Art werden häufig für die UV-NIL verwendet und sind kommerziell erhältlich. Hier wurde außerdem mit Surlyn als Stempelmaterial gearbeitet. Diese Kombination wurde in der vorliegenden Arbeit erstmals berichtet und

dementsprechend musste die Prozessierung hier individuell entwickelt und angepasst werden. Die geprägten Strukturen konnten durch Trockenätzen in die Substratoberfläche übertragen werden. Der Basislack wurde so gewählt, dass er in Aceton löslich und damit für Lift-Off-Anwendungen geeignet ist. Damit steht ein System zur Verfügung, das mit Soft UV-NIL strukturiert werden kann, einen guten Ätzkontrast aufweist und Lift-Off-fähig ist.

Mit Hilfe des entwickelten UV-NIL-Prozesses konnten Metallstrukturen auf Si/SiO₂-Substraten hergestellt werden. Gleichmäßige Muster im Bereich zwischen 100 und 200 nm wurden so erzeugt. Einzelne Nanogaps und Nanobrücken mit Abständen von 7 nm bzw. 11 nm waren ebenfalls zugänglich. Es wurde so gezeigt, dass eine Herstellung von Elektrodenstrukturen zur elektrischen Kontaktierung von (Bio-) Molekülen mit dieser Methode prinzipiell möglich ist. Für die tatsächliche Nutzung solcher Strukturen ist eine weitere Entwicklung des Prozesses unerlässlich. So muss in Zukunft die Fertigung dahingehend optimiert werden, dass sowohl die nanoskaligen Bereiche zur Kontaktierung mit den Molekülen als auch die Strukturen im Mikrometerbereich zur äußeren Kontaktierung defektfrei hergestellt werden können. Sollte dies in einem Schritt nicht möglich sein, ist ein mehrstufiger Prozess denkbar, bei dem zunächst kleinste Strukturen erzeugt werden und diese anschließend mit großflächigen Elektroden verbunden werden. Hierbei wäre ein Alignment-Prozess zur relativen Ausrichtung der Strukturen zueinander notwendig, der eine neue Herausforderung darstellt. Darüber hinaus ist eine weitere Verkleinerung der Nanogaps bis in den Bereich von 1 nm und darunter erstrebenswert, so dass auch kurze organische Moleküle in die Lücken integriert und untersucht werden können. Für viele biomolekulare Anwendungen ist jedoch ein Nanogap von 5 bis 10 nm durchaus verwendbar, da viele Proteine Durchmesser in diesem Größenbereich besitzen. Bezüglich des Elektrodenabstands sind Nanobrücken deutlich flexibler. Nach dem Brechen ist der Abstand dieser Elektroden in einem entsprechenden Messaufbau fein regulierbar [136, 137]. Für diese Nutzung wären bei den hier hergestellten Proben weitere Prozessschritte notwendig. Die nanoskalige Brücke müsste in einem weiteren Lithographieprozess definiert unterätzt werden, so dass eine freischwebende Verbindung entsteht, die kontrolliert gebrochen werden kann.

Der entwickelte UV-NIL-Prozess konnte außerdem verwendet werden, um SiO₂-Oberflächen strukturiert chemisch zu modifizieren. Durch Plasma-Aktivierung und gegebenenfalls Silanisierung von freigeätzten Strukturen wurden unterschiedliche diskontinuierliche, chemische Gradienten erzeugt. Plasma-aktivierte, durch perfluorierte Moleküle passivierte und durch Einführung von Aminofunktionalitäten positiv geladene Areale konnten so mit Ausdehnungen bis unterhalb 100 nm hergestellt werden. Der chemische Kontrast wurde nahezu ohne zusätzlichen Topographiekontrast erzielt.

Dieser Umstand ist für nachfolgende Versuche besonders vorteilhaft, da Effekte, die durch Topographie induziert werden, ausgeschlossen werden können.

Strukturiert Plasma-aktivierte Oberflächen konnten als Schablonen zur in-situ-Immobilisierung von Poly-L-Lysin (PLL) eingesetzt werden. PLL ist ein Polypeptid, das bei vollständiger Protonierung pro Peptideinheit eine positive Ladung aufweist. Mit Poly-L-Lysin beschichtete Oberflächen sind erfahrungsgemäß für die Adhäsion von Zellen gut geeignet [140]. Die hergestellten, strukturierten PLL-Proben ließen sich dementsprechend zum kontrollierten Wachstum von embryonalen Rattenneuronen verwenden. Die Fähigkeit, molekulare Bausteine in einem in-situ-Prozess strukturiert auf Oberflächen abzuscheiden ist besonders für biologische Anwendungen interessant. Oft wird die strukturierte Immobilisierung von Biomolekülen mittels Micro- bzw. Nanocontact Printing erreicht [138, 139, 121, 140]. Dabei werden Biomoleküle üblicherweise auf einem Stempel eingetrocknet und dann durch Drucken auf das Substrat übertragen. Während beim Microcontact Printing Proteine durch den Eintrocknungsprozess denaturieren und ihre Funktionalität verlieren können, ist dieses Risiko bei dem hier vorgestellten in-situ-Prozess minimiert. Die Abscheidung von Biomolekülen wurde hier ausschließlich am Beispiel des Poly-Lysins gezeigt. Eine Ausdehnung des Prozesses auf weitere, komplexere Biomoleküle erscheint möglich, bedarf aber voraussichtlich intensiver Entwicklungsarbeit. Weiterhin wäre eine systematische Untersuchung des Erhalts der Funktionalität von Biomolekülen bei der Immobilisierung mit dieser Methode und ein Vergleich mit anderen Methoden lohnenswert.

Strukturiert aminofunktionalisierte Oberflächen wurden zur elektrostatischen in-situ-Immobilisierung von citratstabilisierten Gold-Nanopartikeln eingesetzt. Die Dichte der Nanopartikel auf der Oberfläche konnte durch Änderung von Konzentration und Ionenstärke der Lösung flexibel eingestellt werden. Erwartungsgemäß konnte bei Verwendung von geringerer Konzentration und Ionenstärke die Kolloiddichte verringert werden. Die verringerte Ionenstärke führte zu einem erhöhten hydrodynamischen Radius der Partikel und somit zu einem erhöhten Raumbedarf der Kolloide. Die beobachtete Anordnung der Kolloide auf der Oberfläche passt zu berechneten Werten für deren effektiven Durchmesser. Durch extreme Verdünnung der Lösung konnten Strukturen mit bis zu Einzelpartikelauflösung dekoriert werden. Die geringe Ionenstärke führte zu einem effektiven Partikeldurchmesser, der so groß war, dass nur noch einzelne Partikel auf entsprechenden Strukturen immobilisiert wurden. Somit wurde durch die Kombination von Top-Down- und Bottom-Up-Ansatz eine deutlich höhere Auflösung erreicht als durch die geprägten Strukturen vorgegeben war. Als Nachteil der in-situ-Immobilisierung wurde die Möglichkeit der Hintergrundkontamination identifiziert. Dieses Problem ist beispielsweise bei Methoden, die zunächst Partikel

in lithographisch erzeugte Gräben abscheiden und anschließend Partikel im umgebenden Bereich durch Lift-Off entfernen, nicht gegeben [150]. Defekte zu vermeiden, die beim Ätzen des Lacksystems auftreten und später die Hintergrundkontamination verursachen, erscheint durch weitere Prozessoptimierung möglich und sinnvoll. Die immobilisierten Partikel wurden schließlich durch Plasma-Behandlung und durch Aufbringen von Thiolen schrittweise funktionalisiert. So konnte die Oberflächenchemie der Proben lokal verändert werden.

Oberflächen, dekoriert mit Nanopartikeln, wurden für Zellexperimente eingesetzt. Die Gold-Kolloide fungierten dabei als Träger für zelladhäsive Moleküle. Im Gegensatz zu zahlreichen anderen Arbeiten, bei denen komplexe Biomoleküle zur spezifischen Zelladhäsion verwendet werden [146, 164], wurde hier mit einfachen Aminofunktionalitäten gearbeitet. Diese wechselwirken, ähnlich wie beim PLL, elektrostatisch mit den Zellen. Es konnte gezeigt werden, dass dieses vergleichsweise einfache System von Oberflächen mit aminofunktionalisierten Nanopartikeln für das Wachstum von Rattenneuronen gut geeignet ist. Bei einem langfristigen Wachstum von 9 Tagen zeigte sich sogar, dass diese Oberflächen für die Adhäsion der Zellen besser geeignet sind als PLL-beschichtete Proben, die üblicherweise als Standard verwendet werden [140].

Strukturierte Oberflächen mit Aminosilan, citratstabilisierten Gold-Nanopartikeln, unbeschichteten Gold-Nanopartikeln und aminofunktionalisierten Gold-Nanopartikeln wurden dazu verwendet, Neuronen gerichtet wachsen zu lassen. Die Zellen wurden spezifisch gefärbt und lichtmikroskopisch in Hinblick auf Vitalität und Vorhandensein von Neuronen untersucht. Außerdem wurden Zellen elektronenmikroskopisch näher betrachtet. Aminosilanierte Bereiche stellten für die Zellen attraktive Bereiche dar, auf denen gerichtetes Wachstum stattfand. Hier zeigte sich bereits die elektrostatische Wechselwirkung zwischen protonierten Aminogruppen und adhärierenden Zellen. Unbeschichtete Gold-Nanopartikel wirkten abweisend auf die Zellen. Auf aminofunktionalisierten Gold-Nanopartikeln adhärierten die Zellen wiederum bevorzugt. Insgesamt wurde beobachtet, dass aminofunktionalisierte Gold-Nanopartikel sehr gut für die Adhäsion von Neuronen geeignet waren. Die Zellen wuchsen zahlreich auf den dekorierten Bereichen, bildeten lange Neuriten und zeigten gute Vitalität. Auch die Abstände der Strukturen von einigen 100nm stellten für das Wachstum der Zellen kein signifikantes Hindernis dar. Damit wurde ein robustes System für die Kopplung einer Festkörperoberfläche mit Neuronen geschaffen. Es hebt sich von anderen Systemen ab, bei denen Nanopartikel als Träger für einzelne, komplexe Adhäsionsmoleküle verwendet werden, worauf aber nur vereinzelt Neuronen wachsen [170]. Ähnlich wie bei den vollständig aminofunktionalisierten Bereichen fand bei dem hier vorgestellten System unspezifische elektrostatische Anziehung statt. Auf diesem System hafteten die Zellen bei längerer Kultivierung aber deutlich besser als auf den lediglich ami-

nosilanisierten Flächen. Durch elektronenmikroskopische Aufnahmen wurde deutlich, dass hier die Nanopartikel als Träger der positiven Ladungen weiterhin auf der Oberfläche hafteten, während aminosilanisierte Oberflächen möglicherweise degradierten. Ein weiterer Unterschied besteht darin, dass die Dichte der positiven Ladungen durch die ausschließliche Lokalisierung an den Nanopartikeln geringer ist als auf vollständig aminosilanisierter Oberfläche. Es ist möglich, dass eine optimale Ladungsdichte für die Adhäsion der Zellen nicht maximaler Bedeckung entspricht. Es ist nicht auszuschließen, dass auch die veränderte Topographie, die durch die Kolloide mit einem mittleren Durchmesser von 20 nm hervorgerufen wurde, einen Effekt auf die Zelladhäsion hat. Aus der Literatur sind verschiedene Fälle bekannt, bei denen herausragende Oberflächenstrukturen als Ankerpunkte für adhärierende Zellen dienen [158, 159, 160]. Bemerkenswert bei der vorgestellten schrittweisen Modifizierung ist, dass zellanziehende Bereiche in zellabweisende Bereiche umgewandelt werden können und umgekehrt. Somit ist es gelungen, eine strukturierte Oberfläche zu schaffen, die flexibel zum kontrollierten Zellwachstum eingesetzt werden kann. Für zukünftige Untersuchungen ist außerdem eine Anbindung anderer Moleküle, z.B. Proteine oder Peptide, denkbar. Besonders vorteilhaft ist, dass die lokale Anordnung der Nanopartikel (und damit auch der angebundenen Moleküle) gut auf der Oberfläche detektiert werden kann. Qualitative Analyse ist bereits durch optische Mikroskopie möglich, durch elektronenmikroskopische Untersuchung lässt sich die Bedeckung außerdem quantifizieren.

Insgesamt wurden in der vorliegenden Arbeit technologische Aspekte der Nanoimprint Lithographie untersucht und für die Bioelektronik relevante Strukturierungsprozesse mit Hilfe der Nanoimprint Lithographie entwickelt. Dabei wurden sowohl etablierte Technologien verwendet als auch neuartige Konzepte vorgestellt. Die Kompatibilität der entwickelten Prozesse mit bioelektronischen Anwendungen bestätigte sich in Versuchen zur Adhäsion von Nervenzellen.

Literaturverzeichnis

- [1] XIA, Y. N. ; WHITESIDES, G. M.: Soft lithography. In: *Annual Review of Materials Science* 28 (1998), S. 153–184
- [2] PINER, R. D. ; ZHU, J. ; XU, F. ; HONG, S. ; MIRKIN, C. A.: „Dip-Pen“ Nanolithography. In: *Science* 283 (1999), S. 662–663
- [3] FUJIMORI, S. ; KONDO, M.: In: *National Convention Records IECE* 2 (1977), S. 117
- [4] CHOU, S. Y. ; KRAUSS, P. R. ; RENSTROM, P. J.: Imprint of Sub-25 Nm Vias and Trenches in Polymers. In: *Applied Physics Letters* 67 (1995), S. 3114–3116
- [5] FUJIMORI, S.: Fine Pattern Fabrication by the Molded Mask Method (Nanoimprint Lithography) in the 1970s. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 48 (2009)
- [6] CHOU, S. Y. ; KRAUSS, P. R. ; RENSTROM, P. J.: Nanoimprint lithography. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B* 14 (1996), S. 4129–4133
- [7] CHOU, S. Y. ; KRAUSS, P. R. ; ZHANG, W. ; GUO, L. J. ; ZHUANG, L.: Sub-10 nm imprint lithography and applications. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B* 15 (1997), S. 2897–2904
- [8] COLBURN, M. ; JOHNSON, S. ; STEWART, M. ; DAMLE, S. ; BAILEY, T. ; CHOI, B. ; WEDLAKE, M. ; MICHAELSON, T. ; SREENIVASAN, S. V. ; EKERDT, J. ; WILLSON, C. G.: *Step and flash imprint lithography: A new approach to high-resolution patterning*. Bellingham : SPIE-Int Soc Optical Engineering, 1999 (Emerging Lithographic Technologies III: Proceedings of the society of photo-optical instrumentation engineers (SPIE))
- [9] BENDER, M. ; OTTO, M. ; HADAM, B. ; VRATZOV, B. ; SPANGENBERG, B. ; KURZ, H.: Fabrication of Nanostructures using a UV-based imprint technique. In: *Microelectronic Engineering* 53 (2000), S. 233–236

- [10] ROWLAND, H. D. ; KING, W. P.: Polymer deformation and filling modes during microembossing. In: *Journal of Micromechanics and Microengineering* 14 (2004), S. 1625–1632
- [11] SCHIFT, H. ; KIM, G. ; LEE, J. ; GOBRECHT, J.: 3D visualization of mold filling stages in thermal nanoimprint by white light interferometry and atomic force microscopy. In: *Nanotechnology* 20 (2009)
- [12] ROWLAND, H. D. ; SUN, A. C. ; SCHUNK, P. R. ; KING, W. P.: Impact of polymer film thickness and cavity size on polymer flow during embossing: toward process design rules for nanoimprint lithography. In: *Journal of Micromechanics and Microengineering* 15 (2005), S. 2414–2425
- [13] YOSHIKAWA, Y. Hirai T. Konishi T. ; YOSHIDA, S.: Simulation and experimental study of polymer deformation in nanoimprint lithography. In: *Journal of Vacuum Science and Technology B* 22 (2004), S. 3288–3293
- [14] ROWLAND, H. D. ; KING, W. P. ; SUN, A. C. ; SCHUNK, P. R.: Simulations of nonuniform embossing: The effect of asymmetric neighbor cavities on polymer flow during nanoimprint lithography. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B* 23 (2005), S. 2958–2962
- [15] HIRAI, Y. ; FUJIWARA, M. ; OKUNO, T. ; TANAKA, Y.: Study of the resist deformation in nanoimprint lithography. In: *Journal of Vacuum Science and Technology B* 19 (2001), S. 2811–2815
- [16] HIRAI, Y. ; KONISHI, T. ; YOSHIKAWA, T. ; YOSHIDA, S.: Simulation and experimental study of polymer deformation in nanoimprint lithography. In: *The 48th International Conference on Electron, Ion, and Photon Beam Technology and Nanofabrication* Bd. 22, AVS, 2004, S. 3288–3293
- [17] JUNG, G. Y. ; GANAPATHIAPPAN, S. ; LI, X. ; OHLBERG, D. A. A. ; OLYNICK, D. L. ; CHEN, Y. ; TONG, W. M. ; WILLIAMS, R. S.: Fabrication of molecular-electronic circuits by nanoimprint lithography at low temperatures and pressures. In: *Applied Physics A - Materials Science & Processing* 78 (2004), S. 1169–1173
- [18] KETTLE, J. ; WHITELEGG, S. ; SONG, A. M. ; WEDGE, D. C. ; KOTACKA, L. ; KOLARIK, V. ; MADEC, M. B. ; YEATES, S. G. ; TURNER, M. L.: Fabrication of planar organic nanotransistors using low temperature thermal nanoimprint lithography for chemical sensor applications. In: *Nanotechnology* 21 (2010)

- [19] GUO, L. J.: Nanoimprint lithography: Methods and material requirements. In: *Advanced Materials* 19 (2007), S. 495–513
- [20] PERUMAL, J. ; KIM, D. P. ; LEE, J. J.: Fluoropolymer Synthesis and Its Application as a Mold Material in UV-Nano-Imprint Lithography Process. In: *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 8 (2008), S. 5341–5346
- [21] KEHAGIAS, N. ; REBOUD, V. ; GIROLAMO, J. D. ; CHOUIKI, M. ; ZELSMANN, M. ; BOUSSEY, J. ; TORRES, C. M. S.: Stamp replication for thermal and UV nanoimprint lithography using a UV-sensitive silsesquioxane resist. In: *Microelectronic Engineering* 86 (2009), S. 776–778
- [22] ANSARI, K. ; KAN, J. A. ; BETTIOL, A. A. ; WATT, F.: Fabrication of high aspect ratio 100 nm metallic stamps for nanoimprint lithography using proton beam writing. In: *Applied Physics Letters* 85 (2004), S. 476–478
- [23] CHO, S. H. ; LEE, J. K. ; SEO, J. H. ; LIM, H. W. ; PARK, J. G.: *Multiple Duplication of Electroformed Nano-Ni Stamps from Si Mother Mold*. Warrendale : Materials Research Society, 2009 (Materials and Devices for Smart Systems III, Materials Research Society Symposium Proceedings)
- [24] COLBURN, M. ; GROT, A. ; AMISTOSO, M. ; CHOI, B. J. ; BAILEY, T. ; EKERDT, J. ; SREENIVASAN, S. V. ; HOLLENHORST, S. ; WILLSON, C. G.: *Step and flash imprint lithography for sub-100nm patterning*. Bellingham : SPIE-Int Soc Optical Engineering, 2000 (Emerging Lithographic Technologies IV: Proceedings of the society of photo-optical instrumentation engineers (SPIE))
- [25] BENDER, M. ; OTTO, M. ; HADAM, B. ; SPANGENBERG, B. ; KURZ, H.: Multiple imprinting in UV-based nanoimprint lithography: related material issues. In: *Microelectronic Engineering* 61-2 (2002), S. 407–413
- [26] JEONG, J. H. ; SIM, Y. S. ; SOHN, H. ; LEE, E. S.: UV-nanoimprint lithography using an elementwise patterned stamp. In: *Microelectronic Engineering* 75 (2004), S. 165–171
- [27] CHOU, S. Y. ; KRAUSS, P. R.: Imprint lithography with sub-10 nm feature size and high throughput. In: *Microelectronic Engineering* 35 (1997), S. 237–240
- [28] OSHIMA, H. ; TAMURA, H. ; TAKEUCHI, M. ; INOMATA, A. ; YANAGIDA, Y. ; MATSUSHITA, N. ; KOMORIYA, H. ; UZUMAKI, T. ; TANAKA, A.: Nanopattern transfer from high-density self-assembled nanosphere arrays on prepatterned substrates. In: *Nanotechnology* 20 (2009), S. 455303

- [29] DIEZ, M. ; MELA, P. ; SESHAN, V. ; MOLLER, M. ; LENSEN, M. C.: Nanomolding of PEG-Based Hydrogels with Sub-10-nm Resolution. In: *Small* 5 (2009), S. 2756–2760
- [30] HUA, F. ; SUN, Y. G. ; GAUR, A. ; MEITL, M. A. ; BILHAUT, L. ; ROTKINA, L. ; WANG, J. F. ; GEIL, P. ; SHIM, M. ; ROGERS, J. A. ; SHIM, A.: Polymer imprint lithography with molecular-scale resolution. In: *Nano Lett.* 4 (2004), S. 2467–2471
- [31] BENDER, M. ; PLACHETKA, U. ; RAN, J. ; FUCHS, A. ; VRATZOV, B. ; KURZ, H. ; GLINSNER, T. ; LINDNER, F.: High resolution lithography with PDMS molds. In: *The 48th International Conference on Electron, Ion, and Photon Beam Technology and Nanofabrication* Bd. 22, AVS, 2004, S. 3229–3232
- [32] KOO, N. ; BENDER, M. ; PLACHETKA, U. ; FUCHS, A. ; WAHLBRINK, T. ; BOLTEN, J. ; KURZ, H.: Improved mold fabrication for the definition of high quality nanopatterns by soft UV-nanoimprint lithography using diluted PDMS material. In: *Microelectronic Engineering* 84 (2007), S. 904–908
- [33] ROLLAND, J. P. ; HAGBERG, E. C. ; DENISON, G. M. ; CARTER, K. R. ; SIMONE, J. M. D.: High-resolution soft lithography: Enabling materials for nanotechnologies. In: *Angewandte Chemie - International Edition* 43 (2004), S. 5796–5799
- [34] KHANG, D. Y. ; LEE, H. H.: Sub-100 nm patterning with an amorphous fluoropolymer mold. In: *Langmuir* 20 (2004), S. 2445–2448
- [35] GILLES, S. ; MEIER, M. ; PROMPERS, M. ; HART, A. van d. ; KUGELER, C. ; OFFENHÄUSSER, A. ; MAYER, D.: UV nanoimprint lithography with rigid polymer molds. In: *Microelectronic Engineering* 86 (2009), S. 661–664
- [36] AHN, B. Y. ; DUOSS, E. B. ; MOTALA, M. J. ; GUO, X. ; PARK, S. I. ; XIONG, Y. ; YOON, J. ; NUZZO, R. G. ; ROGERS, J. A. ; LEWIS, J. A.: Omnidirectional Printing of Flexible, Stretchable, and Spanning Silver Microelectrodes. In: *Science* 323 (2009), S. 1590–1593
- [37] LEE, H. ; YANG, K. Y. ; HONG, S. ; SCHAPER, C. D. ; JUNG, G. Y.: *Nanoimprint lithography of 100nm sized patterns using water soluble PVA, poly(vinyl alcohol), template*. Stafa-Zürich : Trans Tech Publications Ltd, 2007 (Nanoscience and Technology Solid state phenomena)

- [38] HONG, S. H. ; YANG, K. ; LEE, H.: *Sub-100nm hybrid stamp fabrication by hot embossing*. Zurich-Uetikon : Trans Tech Publications Ltd, 2006 (Eco-Materials Processing & Design VII Materials science forum)
- [39] LAZZARINO, F. ; GOURGON, C. ; SCHIAVONE, P. ; PERRET, C.: Mold deformation in nanoimprint lithography. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B* 22 (2004), S. 3318–3322
- [40] LAN, H. B. ; DING, Y. C. ; LIU, H. Z. ; QUE, Y. R. ; TAO, W. W. ; LI, H. S. ; LU, B. H.: Mold deformation in soft UV-nanoimprint lithography. In: *Science in China Series E: Technological Sciences* 52 (2009), S. 294–302
- [41] CARRILLO, Jan M. ; DOBRYNIN, Andrey V.: Molecular Dynamics Simulations of Nanoimprinting Lithography. In: *Langmuir* 25 (2009), S. 13244–13249
- [42] GAO, H. ; TAN, H. ; ZHANG, W. ; MORTON, K. ; CHOU, S. Y.: Air cushion press for excellent uniformity, high yield, and fast nanoimprint across a 100 mm field. In: *Nano Lett.* 6 (2006), S. 2438–2441
- [43] HONG, S. H. ; HAN, K. S. ; BYEON, K. J. ; LEE, H. ; CHOI, K. W.: Fabrication of Sub-100 nm Sized Patterns on Curved Acryl Substrate Using a Flexible Stamp. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 47 (2008), S. 3699–3701
- [44] GAO, J.: From nanoscale displacement sensing and estimation to nanoscale alignment. In: *Journal of vacuum science & technology. B, Microelectronics and nanometer structures* 24 (2006), S. 3094–3100
- [45] AHN, S. H. ; GUO, L. J.: Large-Area Roll-to-Roll and Roll-to-Plate Nanoimprint Lithography: A Step toward High-Throughput Application of Continuous Nanoimprinting. In: *ACS Nano* 3 (2009), S. 2304–2310
- [46] HWANG, E. S. ; PARK, J. W. ; KIM, J. G. ; CHO, Y. ; YEO, K. M. ; SEO, J. W. ; KIM, H. ; LEE, S.: Micro Pattern Roll Mold for Large Area Display by Electroforming and Wrapping Method. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 48 (2009)
- [47] AUSTIN, M. D. ; ZHANG, W. ; GE, H. X. ; WASSERMAN, D. ; LYON, S. A. ; CHOU, S. Y.: 6 nm half-pitch lines and 0.04 μm^2 static random access memory patterns by nanoimprint lithography. In: *Nanotechnology* 16 (2005), S. 1058–1061
- [48] LI, M. T. ; CHEN, L. ; CHOU, S. Y.: Direct three-dimensional patterning using nanoimprint lithography. In: *Applied Physics Letters* 78 (2001), S. 3322–3324

- [49] HIGASHIKI, T.: Invited talk: Innovative Challenges for Next Generation Lithography. In: *35th International Conference on Micro and Nano Engineering*, 2009
- [50] KÖHLER, M.: *Etching in microsystem technology*. Weinheim : Wiley-VCH Verlag, 1999
- [51] LEVY, A. R. (Hrsg.): *Microelectronic Materials and Processes*. Dordrecht, Netherlands : Kluwer Academic Publishers, 1989
- [52] NISHI, Y. (Hrsg.) ; DOERING, R. (Hrsg.): *Handbook of Semiconductor Manufacturing Technology*. Marcel Dekker, Inc., 2000
- [53] LARKIN, M. W. ; MATTA, R. K.: Electron Beam Fabrication of Small Geometry Transistors. In: *Solid-State Electronics* 10 (1967), S. 491
- [54] NAMATSU, H. ; YAMAGUCHI, T. ; NAGASE, M. ; YAMAZAKI, K. ; KURIHARA, K.: Nano-patterning of a hydrogen silsesquioxane resist with reduced linewidth fluctuations. In: *Microelectronic Engineering* 42 (1998), S. 331–334
- [55] ZHU, X. L. ; XIE, C. Q. ; ZHANG, M. H. ; LIU, M. ; CHEN, B. Q. ; PAN, F.: Fabrication of 11-nm-Wide Silica-Like Lines Using X-Ray Diffraction Exposure. In: *Chinese Physics Letters* 26 (2009)
- [56] GRIGORESECU, A. E. ; KROGT, M. C. d. ; HAGEN, C. W.: *Sub-10 nm structures written in ultra-thin HSQ resist layers, using electron beam lithography - art. no. 65194A*. Bellingham : SPIE-Int Soc Optical Engineering, 2007 (Advances in Resist Materials and Processing Technology XXIV Proceedings of the society of photo-optical instrumentation engineers (SPIE))
- [57] PARIKH, M.: Corrections to Proximity Effects in Electron-Beam Lithography .1. Theory. In: *Journal of Applied Physics* 50 (1979), S. 4371–4377
- [58] PARIKH, M.: Corrections to Proximity Effects in Electron-Beam Lithography .2. Implementation. In: *Journal of Applied Physics* 50 (1979), S. 4378–4382
- [59] PARIKH, M.: Corrections to Proximity Effects in Electron-Beam Lithography .3. Experiments. In: *Journal of Applied Physics* 50 (1979), S. 4383–4387
- [60] *Analytiker Taschenbuch 21*. Springerverlag, 2000
- [61] ULMAN, A.: *An introduction to ultrathin organic films*. Academic Press, 1991
- [62] LANGMUIR, I.: Mechanical properties of monomolecular films. In: *Journal of the Franklin Institute* 218 (1934), S. 143–171

- [63] BLODGETT, Katharine B.: Monomolecular Films of Fatty Acids on Glass. In: *J. Am. Chem. Soc.* 56 (1934), S. 495–495
- [64] BLODGETT, K. B.: Films built by depositing successive monomolecular layers on a solid surface. In: *J. Am. Chem. Soc.* 57 (1935), S. 1007–1022
- [65] LANGMUIR, I. ; BLODGETT, K. B.: Regarding some new methods for the investigation of monomolecular layers. In: *Kolloid-Zeitschrift* 73 (1935), S. 257–263
- [66] LEE, L. H.: Wettability and Conformation of Reactive Polysiloxanes. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 27 (1968), S. 751
- [67] SAGIV, J.: Organized Monolayers by Adsorption .1. Formation and Structure of Oleophobic Mixed Monolayers on Solid-Surfaces. In: *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980), S. 92–98
- [68] NETZER, L. ; SAGIV, J.: A New Approach to Construction of Artificial Monolayer Assemblies. In: *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983), S. 674–676
- [69] NETZER, L. ; ISCOVICI, R. ; SAGIV, J.: Adsorbed Monolayers Versus Langmuir-Blodgett Monolayers Why and How .1. from Monolayer to Multilayer, by Adsorption. In: *Thin solid films* 99 (1983), S. 235–241
- [70] ALLARA, D. L. ; NUZZO, R. G.: Spontaneously Organized Molecular Assemblies. 1. Formation, Dynamics, and Physical-Properties of Normal-Alkanoic Acids Adsorbed from Solution on An Oxidized Aluminum Surface. In: *Langmuir* 1 (1985), S. 45–52
- [71] ALLARA, D. L. ; NUZZO, R. G.: Spontaneously Organized Molecular Assemblies. 2. Quantitative Infrared Spectroscopic Determination of Equilibrium Structures of Solution-Adsorbed Normal-Alkanoic Acids on An Oxidized Aluminum Surface. In: *Langmuir* 1 (1985), S. 52–66
- [72] PORTER, M. D. ; BRIGHT, T. B. ; ALLARA, D. L. ; CHIDSEY, C. E. D.: Spontaneously Organized Molecular Assemblies. 4. Structural Characterization of Normal-Alkyl Thiol Monolayers on Gold by Optical Ellipsometry, Infrared-Spectroscopy, and Electrochemistry. In: *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987), S. 3559–3568
- [73] NUZZO, R. G. ; FUSCO, F. A. ; ALLARA, D. L.: Spontaneously Organized Molecular Assemblies. 3. Preparation and Properties of Solution Adsorbed Monolayers of Organic Disulfides on Gold Surfaces. In: *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987), S. 2358–2368

- [74] WHITESIDES, G. M. ; TROUGHTON, E. B. ; BAIN, C. ; HOLMESFARLEY, S. R. ; WASSERMAN, S. R. ; STRONG, L. H.: Self-Assembled Organic Monolayer Films - Organic Sulfur-Compounds on Gold and Related Systems. In: *Journal of the Electrochemical Society* 134 (1987), S. C110–C110
- [75] SCHREIBER, F.: Structure and growth of self-assembling monolayers. In: *Progress in Surface Science* 65 (2000), S. 151–256
- [76] WHITESIDES, G. M.: Self-assembly at all scales. In: *Science* 295 (2002), S. 2418–2421
- [77] CHIDSEY, C. E. D. ; PORTER, M. D. ; ALLARA, D. L.: Electrochemical Characterization of N-Alkyl Thiol, Sulfide, and Disulfide Monolayers on Gold. In: *Journal of the Electrochemical Society* 133 (1986), S. C130–C130
- [78] CHIDSEY, C. E. D. ; LOIACONO, D. N.: Electrochemistry of Self-Assembled Thiol Monolayers on Gold. In: *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 195 (1988), S. 213–COLL
- [79] LOVE, J. C. ; ESTROFF, L. A. ; KRIEBEL, J. K. ; NUZZO, R. G. ; WHITESIDES, G. M.: Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology. In: *Chem. Rev.* 105 (2005), S. 1103–1169
- [80] STRONG, L. ; WHITESIDES, G. M.: Structures of self-assembled monolayer films of organosulfur compounds adsorbed on gold single crystals: electron diffraction studies. In: *Langmuir* 4 (1988), S. 546–558
- [81] LAIBINIS, P. E. ; WHITESIDES, G. M. ; ALLARA, D. L. ; TAO, Y. T. ; PARIKH, A. N. ; NUZZO, R. G.: Comparison of the Structures and Wetting Properties of Self-Assembled Monolayers of Normal-Alkanethiols on the Coinage Metal-Surfaces, Cu, Ag, Au. In: *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991), S. 7152–7167
- [82] HAN, Y. J. ; AIZENBERG, J.: Face-selective nucleation of calcite on self-assembled monolayers of alkanethiols: Effect of the parity of the alkyl chain. In: *Angewandte Chemie-International Edition* 42 (2003), S. 3668–3670
- [83] ZISMAN, W. A.: Surface Chemistry of Plastics Reinforced by Strong Fibers. In: *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 8 (1969), S. 98
- [84] STEVENS, M. J.: Thoughts on the Structure of alkylsilane monolayers. In: *Langmuir* 15 (1999), S. 2773–2778

- [85] RYE, R. R.: Transition temperatures for n-alkyltrichlorosilane monolayers. In: *Langmuir* 13 (1997), S. 2588–2590
- [86] RYE, R. R. ; NELSON, G. C. ; DUGGER, M. T.: Mechanistic aspects of alkylchlorosilane coupling reactions. In: *Langmuir* 13 (1997), S. 2965–2972
- [87] FONTAINE, P. ; GOLDMANN, M. ; RONDELEZ, F.: Influence of headgroup cross-linking on chain packing in Langmuir monolayers of n-alkyltrialkoxysilanes. In: *Langmuir* 15 (1999), S. 1348–1352
- [88] ANGST, D. L. ; SIMMONS, G. W.: Moisture Absorption Characteristics of Organosiloxane Self-Assembled Monolayers. In: *Langmuir* 7 (1991), S. 2236–2242
- [89] HAIR, M. L. ; TRIPP, C. P.: Alkylchlorosilane Reactions at the Silica Surface. In: *Colloids and Surfaces A - Physicochemical and Engineering Aspects* 105 (1995), S. 95–103
- [90] TRIPP, C. P. ; HAIR, M. L.: An Infrared Study of the Reaction of Octadecyltrichlorosilane with Silica. In: *Langmuir* 8 (1992), S. 1120–1126
- [91] LEGRANGE, J. D. ; MARKHAM, J. L. ; KURKJIAN, C. R.: Effects of Surface Hydration on the Deposition of Silane Monolayers on Silica. In: *Langmuir* 9 (1993), S. 1749–1753
- [92] ALMEIDA, A. T.: Enolase adsorption onto hydrophobic and hydrophilic solid substrates. In: *Langmuir* 18 (2002), S. 6914–6920
- [93] HAN, Y. ; OFFENHÄUSSER, A. ; INGEBRANDT, S.: Detection of DNA hybridization by a field-effect transistor with covalently attached catcher molecules. In: *Surface and Interface Analysis* 38 (2006), S. 176–181
- [94] FUJIWARA, K. ; KASAYA, H. ; OGAWA, N.: Gold Nanoparticle Monolayer Formation on a Chemically Modified Glass Surface. In: *Analytical Sciences* 25 (2009), S. 241–248
- [95] MAHAPATRO, A. K. ; SCOTT, A. ; MANNING, A. ; JANES, D. B.: Gold surface with sub-nm roughness realized by evaporation on a molecular adhesion monolayer. In: *Applied Physics Letters* 88 (2006)
- [96] KULINOWSKI, K. M. ; JIANG, P. ; VASWANI, H. ; COLVIN, V. L.: Porous metals from colloidal templates. In: *Advanced Materials* 12 (2000), S. 833–838
- [97] HUANG, X. H. ; HUANG, H. Z. ; WU, N. Z. ; HU, R. S. ; ZHU, T. ; LIU, Z. F.: Investigation of structure and chemical states of self-assembled - Au nanoscale

- particles by angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy. In: *Surface science* 459 (2000), S. 183–190
- [98] BRAHM, M.: *Polymerschmelze kompakt: Grundlagen - Struktur der Makromoleküle*. Hirzel, 2005
- [99] COSGROVE, T. (Hrsg.): *Colloid Science*. Blackwell Publishing Ltd., 2005
- [100] HIEMENZ, P. C. ; RAJAGOPALAN, R.: *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. New York : Marcel Dekker, Inc., 1997
- [101] BREZESINSKI, G. ; MÖGEL, H.-J.: *Grenzflächen und Kolloide*. Spektrum Akademischer Verlag, 1998
- [102] TYNDALL, J.: The optical deportment of the atmosphere in relation to the phenomena of putrefaction and infection. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 166 (1876), S. 27–74
- [103] MECKLENBURG, W.: Über die Messung des Tyndalleffekts in kolloiden Lösungen. In: *Kolloid-Zeitschrift* 14 (1914), S. 172–181
- [104] MECKLENBURG, W.: Über die Beziehungen zwischen Tyndalleffekt und Teilchengröße kolloidaler Lösungen. In: *Kolloid-Zeitschrift* 16 (1915), S. 97–103
- [105] MEWIS, J. ; SPAULL, A. J. B.: Rheology of Concentrated Dispersions. In: *Advances in Colloid and Interface Science* 6 (1976), S. 173–200
- [106] TURKEVICH, J. ; STEVENSON, P. C. ; HILLIER, J.: A Study of the Nucleation and Growth Processes in the Synthesis of Colloidal Gold. In: *Discussions of the Faraday Society* (1951), S. 55
- [107] TURKEVICH, J. ; STEVENSON, P. C. ; HILLIER, J.: The Formation of Colloidal Gold. In: *The Journal of Physical Chemistry* 57 (1953), S. 670–673
- [108] OSTWALD, W.: On the assumed isomerism of red and yellow mercury oxide and the surface-tension of solid bodies. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie-Stoichiometrie und Verwandtschaftslehre* 34 (1900), S. 495–503
- [109] SCHMID, G.: *Nanoparticles: From Theory to Application*. Weinheim : Wiley-VCH Verlag, 2005
- [110] HEYLIGER, P. ; LEDBETTER, H. ; SUDOOK, K.: Elastic constants of natural quartz. In: *Journal of the Acoustical Society of America* 114 (2003), S. 644–650

- [111] MEIER, M.: *Entwicklung einer Nanotechnologie-Plattform für die Herstellung Crossbar-basierter Speicherarchitekturen*, RWTH Aachen, Dissertation, 2009
- [112] SRINIVASAN, Charan ; HOHMAN, J. N. ; ANDERSON, Mary E. ; WEISS, Paul S. ; HORN, Mark W.: Sub-30-nm patterning on quartz for imprint lithography templates. In: *Applied Physics Letters* 93 (2008), S. 083123–083123
- [113] GRABIEC, P. B. ; ZABOROWSKI, A. ; DOMANSKI, K. ; GOTSZALK, T. ; RANGELOW, I. W.: Nano-width lines using lateral pattern definition technique for nanoimprint template fabrication. In: *Microelectronic Engineering* 73-4 (2004), S. 599–603
- [114] BAEK, I. B. ; YANG, J. H. ; CHO, W. J. ; AHN, C. G. ; IM, K. ; LEE, S.: Electron beam lithography patterning of sub-10 nm line using hydrogen silsesquioxane for nanoscale device applications. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B* 23 (2005), S. 3120–3123
- [115] LAUVERNIER, D. ; GARIDEL, S. ; LEGRAND, C. ; VILCOT, J. P.: Realization of sub-micron patterns on GaAs using a HSQ etching mask. In: *Microelectronic Engineering* 77 (2005), S. 210–216
- [116] CHEN, C. T. ; CHIOU, B. S.: The effects of surface-plasma treatment of thin-film hydrogen silsesquioxane low k dielectric. In: *Journal of Materials Science-Materials in Electronics* 15 (2004), S. 139–143
- [117] ARCHER, R. J.: Optical Measurement of Film Growth on Silicon and Germanium Surfaces in Room Air. In: *Journal of the Electrochemical Society* 104 (1957), S. 619–622
- [118] LUKES, F.: Oxidation of Si and GaAs in Air at Room-Temperature. In: *Surface science* 30 (1972), S. 91
- [119] RAIDER, S. I. ; FLITSCH, R. ; PALMER, M. J.: Oxide-Growth on Etched Silicon in Air at Room-Temperature. In: *Journal of the Electrochemical Society* 122 (1975), S. 413–418
- [120] TAFT, E. A.: Growth of Native Oxide on Silicon. In: *Journal of the Electrochemical Society* 135 (1988), S. 1022–1023
- [121] SCHWAAB, D.: *Surface patterning by means of soft lithography for molecular and bioelectronics*, RWTH Aachen, Dissertation, 2007
- [122] GILLES, S.: *Chemical Modification of Silicon Surfaces for the Application in Soft Lithography*, TUBAF Freiberg, Diplomarbeit, 2007

- [123] KESSEL, C. R. ; GRANICK, S.: Formation and Characterization of A Highly Ordered and Well-Anchored Alkylsilane Monolayer on Mica by Self-Assembly. In: *Langmuir* 7 (1991), S. 532–538
- [124] JUNG, G. Y.: Vapor-phase self-assembled monolayer for improved mold release in nanoimprint lithography. In: *Langmuir* 21 (2005), S. 1158–1161
- [125] HOZUMI, A. ; USHIYAMA, K. ; SUGIMURA, H. ; TAKAI, O.: Fluoroalkylsilane monolayers formed by chemical vapor surface modification on hydroxylated oxide surfaces. In: *Langmuir* 15 (1999), S. 7600–7604
- [126] WU, K. ; BAILEY, T. C. ; WILLSON, C. G. ; EKERDT, J. G.: Surface hydration and its effect on fluorinated SAM formation on SiO₂ surfaces. In: *Langmuir* 21 (2005), S. 11795–11801
- [127] GORDAN, O. D. ; PERSSON, B. N. J. ; CESA, C. M. ; MAYER, D. ; HOFFMANN, B. ; DIELUWEIT, S. ; MERKEL, R.: On pattern transfer in replica molding. In: *Langmuir* 24 (2008), S. 6636–6639
- [128] LI, Z. W. ; GU, Y. N. ; WANG, L. ; GE, H. X. ; WU, W. ; XIA, Q. F. ; YUAN, C. S. ; CHEN, Y. ; CUI, B. ; WILLIAMS, R. S.: Hybrid Nanoimprint-Soft Lithography with Sub-15 nm Resolution. In: *Nano Lett.* 9 (2009), S. 2306–2310
- [129] ROLLAND, J. P. ; DAM, R. M. V. ; SCHORZMAN, D. A. ; QUAKE, S. R. ; DESIMONE, J. M.: Solvent resistant photocurable "liquid teflon" for microfluidic device fabrication. In: *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004), S. 8349–8349
- [130] LENSEN, M. C. ; SCHULTE, V. A. ; SALBER, J. ; DIEZ, M. ; MENGES, F. ; MOLLER, M.: Cellular responses to novel, micropatterned biomaterials. In: *Pure and Applied Chemistry* 80 (2007), S. 2479–2487
- [131] HAMOUDA, F. ; BARBILLON, G. ; HELD, S. ; AGNUS, G. ; GOGOL, P. ; MAROULTIAN, T. ; SCHEURING, S. ; BARTENLIAN, B.: Nanoholes by soft UV nanoimprint lithography applied to study of membrane proteins. In: *Microelectronic Engineering* 86 (2009), S. 583–585
- [132] BERGMANN ; SCHAEFER: *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 1: Mechanik, Relativität, Wärme.* 11. Berlin : de Gruyter, 1998
- [133] LUO, Y. ; COLLIER, C. P. ; JEPPESEN, J. O. ; NIELSEN, K. A. ; DEIONNO, E. ; HO, G. ; PERKINS, J. ; TSENG, H. R. ; YAMAMOTO, T. ; STODDART, J. F. ; HEATH, J. R.: Two-dimensional molecular electronics circuits. In: *Chemphyschem* 3 (2002), S. 519

- [134] AKKERMAN, H. B. ; BLOM, P. W. M. ; LEEUW, D. M. ; BOER, B. de: Towards molecular electronics with large-area molecular junctions. In: *Nature* 441 (2006), S. 69–72
- [135] HE, H. X. ; BOUSSAAD, S. ; XU, B. Q. ; LI, C. Z. ; TAO, N. J.: Electrochemical fabrication of atomically thin metallic wires and electrodes separated with molecular-scale gaps. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 522 (2002), S. 167–172
- [136] REED, M. A. ; ZHOU, C. ; MULLER, C. J. ; BURGIN, T. P. ; TOUR, J. M.: Conductance of a molecular junction. In: *Science* 278 (1997), S. 252–254
- [137] YI, Z. ; BANZET, M. ; OFFENHÄUSSER, A. ; MAYER, D.: Fabrication of nanogaps with modified morphology by potential-controlled gold deposition. In: *Physica Status Solidi (RRL)* 4 (2010), S. 73–75
- [138] LI, H.-W. ; MUIR, B. V. O. ; FICHET, G. ; HUCK, W. T. S.: Nanocontact Printing: A Route to Sub-50-nm-Scale Chemical and Biological Patterning. In: *Langmuir* 19 (2003), S. 1963–1965
- [139] PLA-ROCA, M. ; FERNANDEZ, J. G. ; MILLS, C. A. ; MARTÍNEZ, E. ; SAMITIER, J.: Micro/Nanopatterning of Proteins via Contact Printing Using High Aspect Ratio PMMA Stamps and NanoImprint Apparatus. In: *Langmuir* 23 (2007), S. 8614–8618
- [140] DECKER, T.: *Methods to Induce Polarity in Constructed Neuronal Networks*, RWTH Aachen, Dissertation, 2008
- [141] TICHÁ, M. ; ELEZNÁ, B. ; JONÁKOVÁ, V. ; FILKA, K.: Immobilization of heparin on polyacrylamide derivatives. In: *Journal of Chromatography B* 656 (1994), S. 423–426
- [142] NANJI, A. ; WUEST, J. D. ; PERU, L. ; BRUNET, P. ; SHARMA, V. ; ZALZAL, S. ; MCKEE, M. D.: Chemical modification of titanium surfaces for covalent attachment of biological molecules. In: *J. Biomed. Mater. Res. A* 40 (1998), S. 324–335
- [143] DOWNARD, A. J. ; TAN, E. S. Q. ; YU, S. S. C.: Controlled assembly of gold nanoparticles on carbon surfaces. In: *New J. Chem.* 30 (2006), S. 1283–1288
- [144] VANDENBERG, E. T. ; BERTILSSON, L. ; LIEBERG, B. ; UVDAL, K. ; ERLANDSSON, R. ; ELWING, H. ; LUNDSTROM, I.: Structure of 3-Aminopropyl

- Triethoxy Silane on Silicon-Oxide. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 147 (1991), S. 103–118
- [145] HULTEEN, J. C. ; DUYNE, R. P. V.: Nanosphere lithography: A materials general fabrication process for periodic particle array surfaces. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 13 (1995), S. 1553–1558
- [146] ARNOLD, M. ; SCHWIEDER, M. ; BLÜMMEL, J. ; CAVALCANTI-ADAM, E. A. ; LÓPEZ-GARCÍA, M. ; KESSLER, H. ; GEIGER, B. ; SPATZ, J. P.: Cell Interactions with Hierarchically Structured Nano-patterned Adhesive Surfaces. In: *Soft Matter* 5 (2009), S. 72–77
- [147] JAIN, P. K. ; HUANG, X. ; EL-SAYED, I. H. ; EL-SAYAD, M. A.: Review of some interesting surface plasmon resonance-enhanced properties of noble metal nanoparticles and their applications to biosystems. In: *Plasmonics* 2 (2007), S. 107–118
- [148] FINNEY, J. L.: Random Packings and the Structure of Simple Liquids. I. The Geometry of Random Close Packing. In: *Proceedings of the Royal Society A* 319 (1970), S. 479–493
- [149] JAEGER, H. M. ; NAGEL, S. R.: Physics of the Granular State. In: *Science* 255 (1992), S. 1523–1531
- [150] JIANG, L. ; WANG, W. ; FUCHS, H. ; CHI, L.: One-Dimensional Arrangement of Gold Nanoparticles with Tunable Interparticle Distance. In: *Small* 5 (2009), S. 2819–2822
- [151] LANGMUIR, I.: Vapor pressures, evaporation, condensation and adsorption. In: *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932), S. 2798–2832
- [152] GHOSH, P.: *Colloid and Interface Science*. New Delhi : PHI, 2009
- [153] KEATING, C. D. ; MUSICK, M. D. ; KEEFE, M. H. ; NATAN, M. J.: Kinetics and Thermodynamics of Au Colloid Monolayer Assembly. In: *Journal of Chemical Education* 76 (1999), S. 949–955
- [154] VOGT, A. K. ; LAUER, L. ; KNOLL, W. ; OFFENHÄUSSER, A.: Micropatterned Substrates for the Growth of Functional Neuronal Networks of Defined Geometry. In: *Biotechnology Progress* 19 (2003), S. 1562–1568
- [155] VOGT, A. K. ; BREWER, G. J. ; DECKER, T. ; BÖCKER-MEFFERT, S. ; JACOBSEN, V. ; KREITER, M. ; KNOLL, W. ; OFFENHÄUSSER, A.: Independence

- of Synaptic Specifity from Neuritic Guidance. In: *Neuroscience* 134 (2005), S. 783–790
- [156] STALLA, C. ; VIESSELMANN, C. ; BALLWEG, J. ; SHIC, L. ; LIUC, G. ; J. C. WILLIAMS, S. N. C. E. W. Dentb D. E. W. Dentb ; ERIKSSON, M. A.:
- [157] MICHAEL, K. E. ; BOCKELMAN, J. ; MEY, J. ; OFFENHÄUSSER, A.: *A Little Positivity Goes A Long Way: Optimal Surface Charge Density Supports Neuronal Adhesion and Polarization*. Engineering Cell Biology III: Engineering Conferences International (Vortrag), 9.–12. August 2009. – Santa Cruz, California, USA
- [158] HÄLLSTRÖM, W. ; MÄRTENSSON, T. ; PRINZ, C. ; GUSTAVSSON, P. ; MONTELIUS, L. ; SAMUELSON, L. ; KANJE, M.: Gallium Phosphide Nanowires as a Substrate for Cultured Neurons. In: *Nano Letters* 7 (2007), S. 2960–2965
- [159] PRINZ, C. ; HÄLLSTRÖM, W. ; RTENSSON, T. M. ; SAMUELSON, L. ; MONTELIUS, L. ; KANJE, M.: Axonal guidance on patterned free-standing nanowire surfaces. In: *Nanotechnology* 19 (2008), S. 345101
- [160] HÄLLSTRÖM, W. ; PRINZ, C. N. ; SUYATIN, D. ; SAMUELSON, L. ; MONTELIUS, L. ; KANJE, M.: Rectifying and Sorting of Regenerating Axons by Free-Standing Nanowire Patterns: A Highway for Nerve Fibers. In: *Langmuir* 25 (2009), S. 4343–4346
- [161] ARNOLD, M. ; CAVALCANTI-ADAM, E. A. ; GLASS, R. ; BLÜMMEL, J. ; ECK, W. ; KANTLEHNER, M. ; KESSLER, H. ; SPATZ, J. P.: Activation of Integrin Function by Nanopatterned Adhesive Interfaces. In: *ChemPhysChem* 5 (2004), S. 383–388
- [162] CAVALCANTI-ADAM, E. A. ; VOLBERG, T. ; MICOULET, A. ; KESSLER, H. ; GEIGER, B. ; SPATZ, J. P.: Cell Spreading and Focal Adhesion Dynamics Are Regulated by Spacing of Integrin Ligands. 92 (2007), S. 2964–2974
- [163] WOLFRAM, T. ; BELZ, F. ; SCHOEN, T. ; SPATZ, J. P.: Site-specific presentation of single recombinant proteins in defined nanoarrays. In: *Biointerphases* 2 (2007), S. 44–48
- [164] ARNOLD, M. ; HIRSCHFELD-WARNEKEN, V. C. ; LOHMÜLLER, T. ; HEIL, P. ; BLÜMMEL, J. ; CAVALCANTI-ADAM, E. A. ; LÓPEZ-GARCÍA, M. ; WALTHER, P. ; KESSLER, H. ; GEIGER, B. ; SPATZ, J. P.: Induction of Cell Polarization and Migration by a Gradient of Nanoscale Variations in Adhesive Ligand Spacing. In: *Nano Letters* 8 (2009), S. 2063–2069

- [165] NAM, Y. ; BREWER, G. J. ; WHEELER, B. C.: Development of astroglial cells in patterned neuronal cultures. In: *Journal of Biomaterials Science - Polymer Edition* 18 (2007), S. 1091–1100
- [166] HARTMANN, W. ; GALLA, H.-J. ; SACKMANN, E.: Direct Evidence of Charge-induced Lipid Domain Structure in Model Membranes. In: *FEBS Letters* 78 (1977), S. 169–172
- [167] RAINALDI, G. ; CALCABRINI, A. ; SANTINI, M. T.: Positively Charged Polymer Polylysine-induced Cell Adhesion Molecule Redistribution in K562 Cells. In: *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 9 (1998), S. 755–760
- [168] BHAT, R. R. ; GENZER, J.: Tuning the number density of nanoparticles by multivariant tailoring of attachment points on flat substrates. In: *Nanotechnology* 18 (2007), S. 025301
- [169] DOTTI, C. G. ; SULLIVAN, C. A. ; BANKER, G. A.: The Establishment of Polarity by Hippocampal Neurons in Culture. In: *The Journal of Neuroscience*, 8 (1988), S. 1454–1468
- [170] THELEN, K. ; WOLFRAM, T. ; MAIER, B. ; JÄHRLING, S. ; TINAZLI, A. ; PIEHLER, J. ; SPATZ, J. P. ; POLLERBERG, G. E.: Cell adhesion molecule DM-GRASP presented as nanopatterns to neurons regulates attachment and neurite growth. In: *Soft Matter* 3 (2007), S. 1486–1491
- [171] BREWER, G. J. ; TORRICELLI, J. R. ; EVEGE, E. K. ; PRICE, P.J.: Optimized Survival of Hippocampal Neurons in B27-Supplemented Neurobasalm, a New Serum-free Medium Combination. In: *Journal of Neuroscience Research* 35 (1993), S. 567–476
- [172] HOFMANN, B.: *Communicating with electrogenic cells*, RWTH Aachen, Dissertation, 2009

Anhang

A Abkürzungen und Symbole

A	: Apertur
a_F	: Frumkin-Wechselwirkungskonstante
AFM	: Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy)
AOI	: Einfallswinkel (Angle of Incidence)
APTES	: Aminopropyltriethoxysilan
BME	: Benzoinmethylether
c	: Konzentration
CCD	: Charge-coupled Device
CL	: Crosslinker
e	: Elementarladung
E	: Elastizitätsmodul (Youngscher Modul, E-Modul)
E_{pot}	: Potentielle Energie
EBL	: Elektronenstrahlolithographie (Electron Beam Lithography)
EHD	: Ethidium Homodimer
ETFE	: Ethylentetrafluorethylen
FBS	: Fötale Rinderserum (Fetal Bovine Serum)
FITC	: Fluoresceinisothiocyanat
GFAP	: Saures Gliafaserprotein (Glial Fibrillary Acidic Protein)
HEPES	: 2-(4-(2-Hydroxyethyl)-1-piperazinyl)-ethansulfonsäure
HSQ	: Hydrogensilsesquioxan
K	: Kompressionsmodul
K_L	: Adsorptionskonstante
k	: Boltzmannkonstante
M	: Molare Masse
MAP2	: Mikrotubuli-assoziiertes Protein (Microtubule-Associated Protein) 2
MIBK	: Methylisobutylketon
N_A	: Avogadro-Konstante

NIL	: Nanoimprint Lithographie
p	: Druck
PBS	: Phosphatgepufferte Salzlösung (Phosphate Buffered Saline)
PDMS	: Polydimethylsiloxan
PETA	: Pentaerythritoltriacetat
PFA	: Paraformaldehyd
PI	: Photoinitiator
PMMA	: Polymethylmethacrylat
P_n	: Polymerisationsgrad
PVA	: Polyvinylalkohol
PTFE	: Polytetrafluorethylen
R	: Auflösungsvermögen (Resolution)
REM	: Rasterelektronenmikroskopie
RIBE	: Reaktives Ionenstrahlätzen (Reactive Ion Beam Etching)
RIE	: Reaktives Ionenätzen (Reactive Ion Etching)
SAM	: Selbstorganisierende Monolagen (Self-Assembled Monolayer)
T	: Absolute Temperatur
T_g	: Glasübergangstemperatur
TMAH	: Tetramethylammoniumhydroxid
T-NIL	: Thermische Nanoimprint Lithographie
UV	: Ultraviolett
U/min	: Umdrehungen pro Minute
UV-NIL	: Ultraviolett-basierte Nanoimprint Lithographie
V	: Volumen
z	: Ladungszahl
ϵ_r	: Dielektrizitätskonstante
ϵ_0	: Permittivität im Vakuum
Γ	: Oberflächenbelegung
Γ_{\max}	: Maximale Oberflächenbelegung
κ	: Reziproke Debye-Länge
μCP	: Microcontact Printing
Ψ	: Elektrisches Potential
ω	: Massenanteil

B Protokolle

B.1 Herstellung von Quarz-Stempeln

- Aufdampfen von 20 nm Chrom auf einen Quarzwafer
- Aufschleudern von PMMA (200 K, Allresist ARP 641.04) bei 4000 U/min
- Auflegen auf eine kalte Heizplatte, dann hochheizen bis 180°C, bei dieser Temperatur 2 min backen
- Elektronenstrahlolithographie: Strukturen ≤ 500 nm: Dosis 450 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, Schrittweite 5 nm, Strahlstrom 1 nA; Strukturen > 500 nm und < 10 μm : Dosis 250 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, Schrittweite 12,5 nm, Strahlstrom 5 nA; Strukturen ≥ 10 μm : Dosis 250 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, Schrittweite 12,5 nm, Strahlstrom 150 nA
- 1 min in AR 600-55 entwickeln, anschließend in 2-Propanol stoppen
- Ätzen mit RIBE: 10 s O_2 (PMMA-Lackschleier entfernen), 5 1/2 min Ar (Chrom sputtern), 4 min CF_4 (in SiO_2 -Oberfläche ätzen, ergibt etwa 150 nm tiefe Strukturen)
- Entfernung der Chromschicht mit Chromätze

B.2 Herstellung von Si/HSQ-Stempeln

- Gegebenfalls Verdünnung von HSQ mit MIBK im Verhältnis 1:4
- Aufschleudern von HSQ bei 3000 U/min auf einen ungesägten Siliciumwafer. Unverdünntes HSQ ergibt eine etwa 100 nm dicke Schicht, 1:4 verdünntes HSQ eine etwa 30 nm dicke Schicht
- Wafer backen bei 90°C für 40 min auf einer Heizplatte
- Elektronenstrahlolithographie (am gleichen Tag): Dosis 400 bis 5136 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, Schrittweite 2.5 nm, Strahlstrom 1 nA
- 1 min in MF-CD 26 entwickeln, in Wasser stoppen
- O_2 -Plasma: 80 W, 0.8 mbar, 5 min

B.3 Gießen von PDMS-Stempeln

- Mischen der PDMS-Basikomponente mit dem Vernetzer im Verhältnis 10:1
- Frisch hergestellte Mischung über die Stempelform gießen und im Ofen härten
- Härtung:
 - 60 °C, 12 h
 - 110 °C, 1 h
- Den gehärteten PDMS-Stempel mit Hilfe einer Pinzette von der Stempelform abziehen

B.4 Heißprägen von Plastomerstempeln

- Die Plastikfolien in Stücke schneiden, etwas größer als die Stempelform
- Reinigen der Stempelform in Aceton und 2-Propanol; Reinigen der Plastikfolie in 2-Propanol; beides mit Stickstoff trocknen
- Zum Heißprägen die Plastikfolie zwischen einen Dummy-Wafer (unten) und der Stempelform (oben) platzieren; sowohl Dummy-Wafer als auch Stempelform waren standardmäßig antihafbeschichtet
- Heißprägen in der NIL-Maschine NX-2000
- Präge-Parameter für Surlyn:
 - Pump: 2 min
 - Pre imprint: 100°C, 30 psi
 - Main imprint: 120°C, 60 psi
 - Process time: 5 min
 - Vent: 45°C
- Präge-Parameter für Fluon:
 - Pump: 2 min
 - Pre imprint: 100°C, 30 psi
 - Main imprint: 250°C, 100 psi
 - Process time: 3:30 min
 - Vent temperature: 55°C

- Einlegen des zusammengespressten Ensembles bestehend aus Dummy, Plastikfolie und Stempelform in 2-Propanol, nach 5–10 min vorsichtig unter Zuhilfenahme von Pinzette oder Rasierklinge trennen
- Dummy, Plastikstempel und Stempelform in 2-Propanol abspülen und mit Stickstoff trocknen
- Wulstige Ränder des Polymerstempels abschneiden

B.5 UV-NIL

- Einlegen der Substrate für etwa 5 min in Aceton um organische Verunreinigungen zu entfernen; anschließend Substrate eintauchen in 2-Propanol; vorhandene Partikel mechanisch mit Schaumstoffstäbchen entfernen; schließlich die Substrate in 2-Propanol abspülen und mit Stickstoff trocknen
- PMMA 50 K bei 2000 U/min aufschleudern und auf einer Heizplatte bei 150 °C für 2 min backen; anschließend auf Raumtemperatur abkühlen lassen
- UV-Lack NXR-2010 bei 3000 U/min aufschleudern
- NIL-Prozess in NX-2000
Pump: 10 s
Pre imprint: 20 °C, 100 psi
Main imprint: 20 °C, 550 psi
Process time: 2 min
UV: 6 min
Vent temperature: 55 °C
- Trennen von Substrat und Mold: Im Fall von steifen Molds mit Hilfe einer Rasierklinge, im Fall von Polymer-Molds mit Hilfe einer Pinzette

B.6 Reaktives Ionenätzen von UV NIL-Proben

- UV-Lack NXR-2010
Gase: CF₄, O₂
Leistung: 150 W
Ätzdauer: 3 s

- PMMA 50 K
Gas: O₂
Leistung: 200 W
Ätzdauer: 30 s

B.7 Einfache Silanisierung

- Silanisierung in einem Exsikkator innerhalb einer mit Argon gefüllten Glovebox
- Probenoberfläche vor der Silanisierung mit O₂-Plasma im Plasma-Ofen oder mit reaktivem Ionenätzen (mit Sauerstoff als reaktivem Gas) aktivieren
- Platzieren der Probe im Exsikkator innerhalb der Glovebox; Einfüllen des Silans in eine Schale im Exsikkator; die Silanschale ist mit einem halboffenen Becherglas bedeckt, so dass die Flüssigkeit beim Evakuieren nicht auf die Probe spritzt
- Anlegen des Vakuums am Exsikkator; Einstellen des Drucks mit Hilfe von zugeleitetem Argon über ein Nadelventil
- Silanisierung mit FOTCS: 45 mbar, 1 h
- Silanisierung mit APTES: 5 mbar, 1 h

B.8 Weiterentwickelte Silanisierung

- Silanisierung im CASINO device (cleaning and silanization in one device)
- Platzieren der Probe im Glasbehälter des CASINO device; Befüllen des Wasserreservoirs und des Silanreservoirs, letzteres nur innerhalb der Glovebox
- Anlegen des Vakuums
- Indirektes Sauerstoff-Plasma: 1.4 mbar, 45 min, 280 W
- Schließen der Verbindung zum Plasma-Ofen; Einstellen des Drucks auf 10 mbar
- Öffnen der Verbindung zum Wasserreservoir: 30 min
- Schließen der Verbindung zum Wasserreservoir, Öffnen der Verbindung zum Silanreservoir: 1 h
- Schließen der Verbindung zum Silanreservoir, Heizen der Proben auf 100 °C, 5 min

- Wiederholen der Schritte Wasser, Silan, Heizen insgesamt dreimal
- Abkühlen lassen

B.9 Immobilisierung von Gold-Nanopartikeln

- Auftropfen der Nanopartikel-Lösung auf die Substratoberfläche so dass strukturierte Bereiche vollständig bedeckt sind
- Probe in einem dicht verschlossenen Behälter (mit Parafilm) für 1 h aufbewahren
- Nanopartikel-Lösung durch kurzes Eintauchen in MilliQ-Wasser entfernen; dann unter fließendem MilliQ-Wasser abspülen und mit Stickstoff trocknen

B.10 Funktionalisierung von immobilisierten Gold-Nanopartikeln

- Probe mit Sauerstoffplasma behandeln (200 W, 1.4 mbar, 2 min) um Citrathülle zu entfernen
- Einlegen in Lösung von Amino-hexaethylenglykol-Undekanthiol in Ethanol (1 mM) für einige Stunden
- Abspülen mit Ethanol, trocknen mit Stickstoff

B.11 Lift-off

- Einlegen der Probe in Aceton im Ultraschallbad für 3 min; 3-malige Wiederholung mit jeweils frischem Aceton
- Beim dritten Mal außerdem für 1–2 h bei erhöhter Temperatur (ohne Ultraschall) im Acetonbad lassen
- Einlegen in frisches Aceton über Nacht (oder mindestens für 3 h) bei Raumtemperatur
- Behandlung der Probe in Aceton mit 3 min Ultraschall
- Einlegen der Probe in 2-Propanol im Ultraschallbad für 3 min; abspülen mit 2-Propanol, trocknen mit Stickstoff

B.12 Zellkultur von embryonalen, kortikalen Rattenneuronen

Präparation der Rattenneuronen gemäß Brewer et al. [171] bzw. Hofmann [172]:

- Embryonen von Wistar-Ratten an Tag 18 der Schwangerschaft
- Kortizes der embryonalen Gehirne herauspräparieren
- Lösen der Zellen in eiskalter HBSS (Hank's Balanced Salt Solution) (ohne Ca^{2+} und Mg^{2+}), 0.035 % Natriumhydrogencarbonat, 1 mM Natriumpyruvat, 10 mM HEPES, 20 mM Glucose, pH 7.4 mit einer hitzepolierten, silanisierten Pasteur-Pipette
- Zufügen von zwei Volumenteilen eiskalter HBSS (mit Ca^{2+} und Mg^{2+}), 0.035 % Natriumhydrogencarbonat, 1 mM Natriumpyruvat, 10 mM HEPES, 20 mM Glucose, pH 7.4
- Nichtdispergiertes Gewebe 3 min absetzen lassen
- Obere Hälfte des Überstandes bei 200 g für 2 min zentrifugieren
- Den Niederschlag in 1 mL Neurobasal-Medium, 1 % B27, 0.5 mM L-Glutamin pro isolierter Hemisphäre resuspendieren
- Zellen auszählen. Eine kleine Fraktion im Verhältnis 1:2 mit Trypanblau verdünnen und nicht gefärbte Zellen in Neubauer-Zählkammer zählen
- Übrige Zellen in Nährmedium bestehend aus Neurobasal-Medium, 1 % B27 und 0.5 mM L-Glutamin verdünnen
- Zellen auf den Substraten mit einer Dichte von 40000 mL^{-1} ausplattieren
- Alle 3 bis 4 Tage das Nährmedium wechseln

B.13 Färbung von Neuronen

Lebend/Tot-Färbung mit Calcein und Ethidium Homodimer

- Spezifisch für lebende Zellen (Calcein, grün) und tote Zellen (Ethidium Homodimer, EHD, rot)
- Einlegen der Proben in einige mL Calcein/EHD-Lösung mit einer Konzentration von jeweils $4 \mu\text{M}$ in PBS-Puffer für 5–30 min bei 37°C
- Aufbewahrung und Analyse der Proben in PBS

- Wiederverwendung der Calcein/EHD-Lösung für mehrere Proben (am selben Tag) ist möglich

Antikörper-Färbung mit anti-MAP2 und anti-GFAP

- Spezifisch für Neuronen (anti-MAP2, grüne Fluoreszenz) bzw. Gliazellen (anti-GFAP, rote Fluoreszenz)
- Spülen der Proben mit PBS (37 °C) zur Proteinentfernung
- Einlegen in Paraformaldehyd (PFA, 4 %) für 15 min bei 4 °C, anschließend dreimal mit PBS spülen
- Einlegen in Triton X-100 (0.1 % in PBS-Puffer) für 15 min, anschließend dreimal mit PBS spülen
- Einlegen in Blocklösung (FBS in PBS) für 45-60 min
- Einlegen in Lösung aus Erst-Antikörper: anti-MAP2 (aus der Maus) und anti-GFAP (aus dem Kaninchen) in Blocklösung für 90-120 min, anschließend viermal mit PBS spülen
- Einlegen in Lösung aus Zweit-Antikörper: anti-Maus und anti-Kaninchen für 60 min, anschließend viermal mit PBS und einmal mit Wasser spülen
- Zwischen einem Objektträger und einem Coverslip mit Dako Fluorescent Mounting Medium fixieren

B.14 Fixierung von Neuronen für elektronenmikroskopische Untersuchungen

- Spülen der Proben mit PBS (37 °C), zweimal zur Proteinentfernung
- Einlegen in Lösung aus 1.22 mL Glutaraldehyd (50 %) und 18.78 mL HEPES-Puffer (20 mM) für etwa 3 h
- Spülen mit MilliQ-Wasser, zweimal
- Aufeinanderfolgendes Einlegen in 2-Propanol verschiedener Konzentration
 - 30 %, 10 min
 - 50 %, 10 min
 - 70 %, über Nacht oder über das Wochenende
 - 90 %, 10 min

95 %, 10 min

100 %, beliebig lange

- 2-Propanol entfernen, Proben an der Luft trocknen lassen
- Zur REM-Untersuchung mit Metall besputtern

C Designs

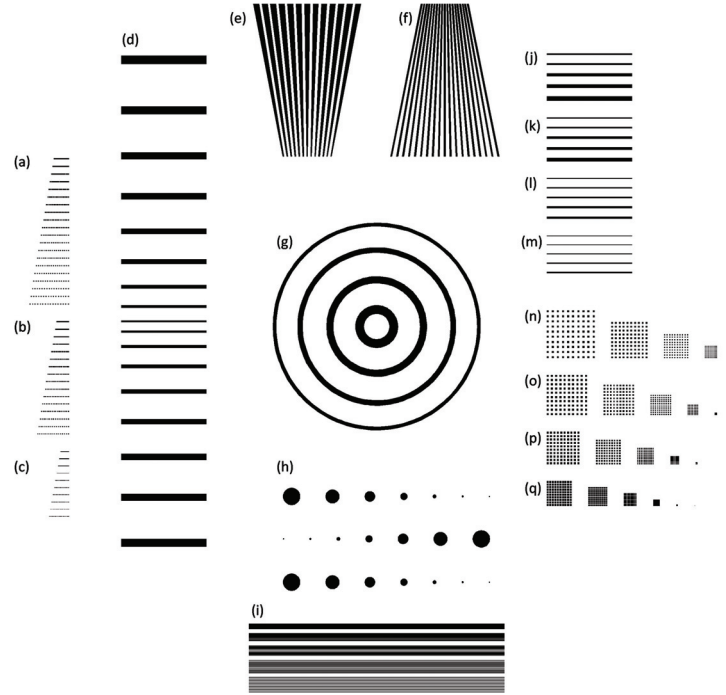


Abbildung C.1: Design *Lackfluss*: (a) Reihen von $100\mu\text{m}$ -Quadraten mit unterschiedlichem Abstand, (b) Reihen von $80\mu\text{m}$ -Quadraten mit unterschiedlichem Abstand, (c) Reihen von $50\mu\text{m}$ -Quadraten mit unterschiedlichem Abstand, (d) Rechtecke mit Breiten von $100\mu\text{m}$ bis $500\mu\text{m}$, (e) Fächer mit Linienbreiten von $135\mu\text{m}$ bis $670\mu\text{m}$ und konstantem Abstand von $330\mu\text{m}$, (f) Fächer mit konstanter Linienbreite von $200\mu\text{m}$ und Abständen von $100\mu\text{m}$ bis $500\mu\text{m}$, (g) Ringe mit $1000\mu\text{m}$ -, $800\mu\text{m}$ -, $600\mu\text{m}$ - und $400\mu\text{m}$ -Breite, (h) Kreise mit Radien von $1000\mu\text{m}$, $800\mu\text{m}$, $600\mu\text{m}$, $400\mu\text{m}$, $200\mu\text{m}$, $100\mu\text{m}$, $50\mu\text{m}$, (i) Felder von $200\mu\text{m}$ breiten Linien mit Abständen von $20\mu\text{m}$, $40\mu\text{m}$, $60\mu\text{m}$, $80\mu\text{m}$, $100\mu\text{m}$, (j) Felder von $1\mu\text{m}$ breiten Linien mit Abständen von 500nm , $1\mu\text{m}$, $2\mu\text{m}$, $3\mu\text{m}$, $4\mu\text{m}$, (k) Felder von 750nm breiten Linien mit Abständen von 375nm , 750nm , $1.5\mu\text{m}$, $2.25\mu\text{m}$, $3\mu\text{m}$, (l) Felder von 500nm breiten Linien mit Abständen von 250nm , 500nm , $1\mu\text{m}$, $1.5\mu\text{m}$, $2\mu\text{m}$, (m) Felder von 250nm breiten Linien mit Abständen von 125nm , 250nm , 500nm , 750nm , $1\mu\text{m}$, (n) Felder von $200\mu\text{m}$ -, $150\mu\text{m}$ -, $100\mu\text{m}$ -, $50\mu\text{m}$ -, $10\mu\text{m}$ -, $1\mu\text{m}$ -Quadraten mit jeweils doppeltem Abstand, (o) Felder von $200\mu\text{m}$ -, $150\mu\text{m}$ -, $100\mu\text{m}$ -, $50\mu\text{m}$ -, $10\mu\text{m}$ -, $1\mu\text{m}$ -Quadraten mit jeweils 1.5fachem Abstand, (p) Felder von $200\mu\text{m}$ -, $150\mu\text{m}$ -, $100\mu\text{m}$ -, $50\mu\text{m}$ -, $10\mu\text{m}$ -, $1\mu\text{m}$ -Quadraten mit jeweils einfachem Abstand, (q) Felder von $200\mu\text{m}$ -, $150\mu\text{m}$ -, $100\mu\text{m}$ -, $50\mu\text{m}$ -, $10\mu\text{m}$ -, $1\mu\text{m}$ -Quadraten mit jeweils halbem Abstand

Tabelle C.1: Design *Nanostrukturen*, Felder mit vereinzeltten Rechtecken: Breite d_x , Höhe d_y , Abstand in x-Richtung a_x und Abstand in y-Richtung a_y der Strukturen

	Feld								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
d_x [nm]	200	100	50	25	15	10	5	2.5	1.25
d_y [nm]	2000	1000	500	250	150	100	50	25	12.5
a_x [nm]	1000	500	250	125	75	50	25	12.5	6.25
a_y [nm]	1000	500	250	125	75	50	25	12.5	6.25

Tabelle C.2: Design *Nanostrukturen*, Felder mit dichten Rechtecken: Breite d_x , Höhe d_y , Abstand in x-Richtung a_x und Abstand in y-Richtung a_y der Strukturen

	Feld					
	1	2	3	4	5	6
d_x [nm]	200	100	50	25	15	10
d_y [nm]	2000	1000	500	250	150	100
a_x [nm]	200	100	50	25	15	10
a_y [nm]	200	100	50	25	15	10

Tabelle C.3: Design *Nanostrukturen*, Felder mit vereinzeltten Kreisen: Durchmesser d und Abstand a der Strukturen

	Feld								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
d [nm]	200	100	50	25	15	10	5	2.5	1.25
a [nm]	1000	500	250	125	75	50	25	12.5	6.25

Tabelle C.4: Design *Nanostrukturen*, Felder mit dichten Kreisen: Durchmesser d und Abstand a der Strukturen

	Feld					
	1	2	3	4	5	6
d [nm]	200	100	50	25	15	10
a [nm]	200	100	50	25	15	10

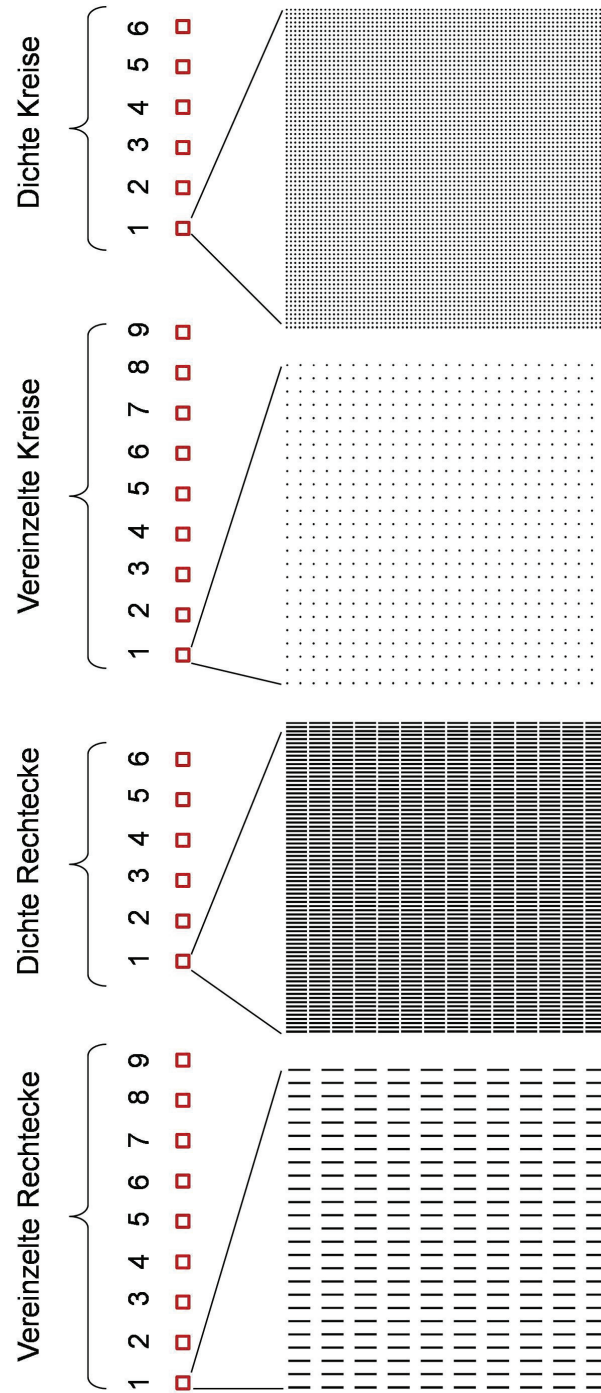


Abbildung C.2: Design *Nanostrukturen*: 30 μm x 30 μm großen Feldern (rot) mit vereinzelten Rechtecken, dichten Rechtecken, vereinzelten Kreisen und dichten Kreisen verschiedener Größe (Felder mit jeweils größten Strukturen beispielhaft vergrößert)

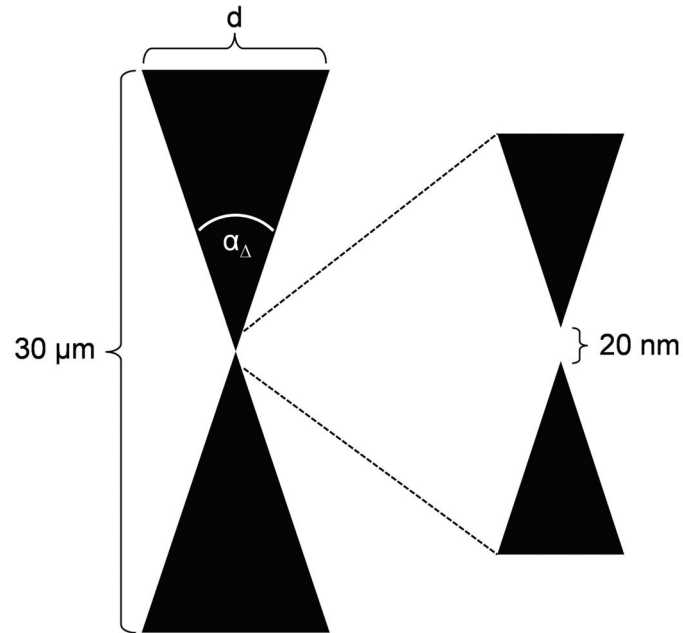


Abbildung C.3: Design *Dreiecke*: Gegenüberliegende Dreiecke mit konstanter Gesamthöhe von $30\,\mu\text{m}$, variabler Breite d , variablen Winkeln der gegenüberliegenden Spitzen α_Δ und konstanter Lücke von $20\,\text{nm}$

Tabelle C.5: Design *Dreiecke*: Breite d und Winkel α_Δ der verschiedenen Dreiecke

Struktur														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$d\ [\mu\text{m}]$	5	10	15	20	25	30	40	50	60	80	100	120	140	160
$\alpha_\Delta\ [^\circ]$	19	37	53	67	80	90	106	118	127	139	147	152	156	159



Abbildung C.4: Design *Dreiecke*: Gegenüberliegende Dreiecke verschiedener Ausdehnung

D Abbildungen

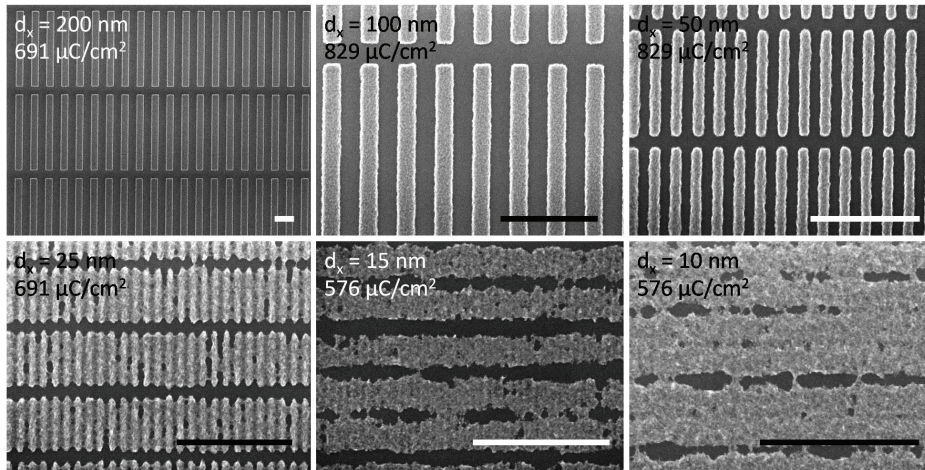


Abbildung D.1: 30 nm hohe HSQ-Strukturen: Dichte Rechtecke verschiedener nominaler Breite d_x ; Maßstabsbalken entsprechen jeweils 500 nm

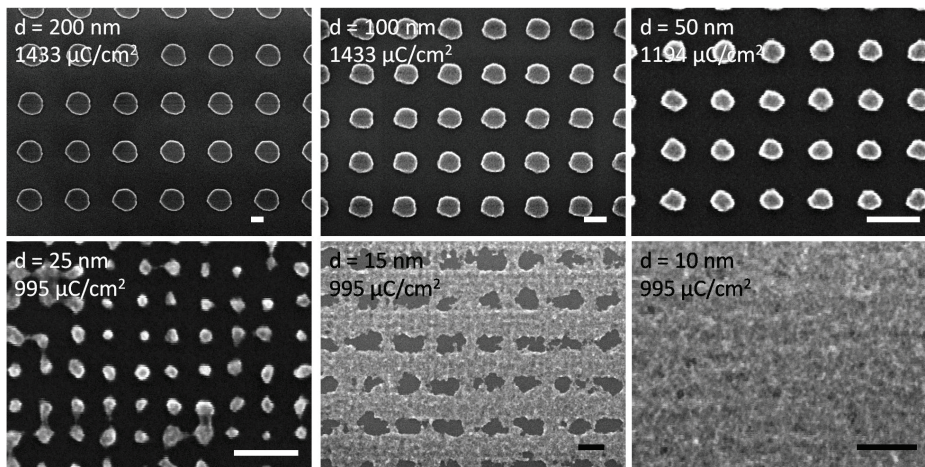


Abbildung D.2: 30 nm hohe HSQ-Strukturen: Dichte Kreise mit verschiedenem nominalen Durchmesser d ; Maßstabsbalken entsprechen jeweils 100 nm

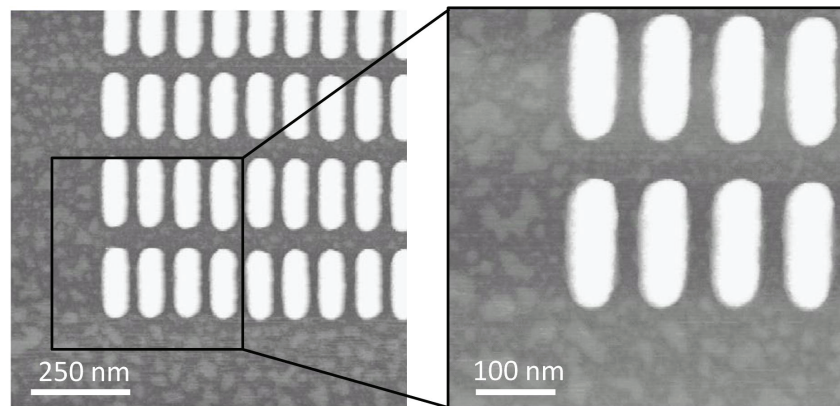


Abbildung D.3: AFM-Messungen von Nanostrukturen mit nominaler Breite von 15 nm und Abstand von 75 nm nach einem Silanisierungsprozess zur Antihafbeschichtung; Kontrastskala jeweils 25 nm

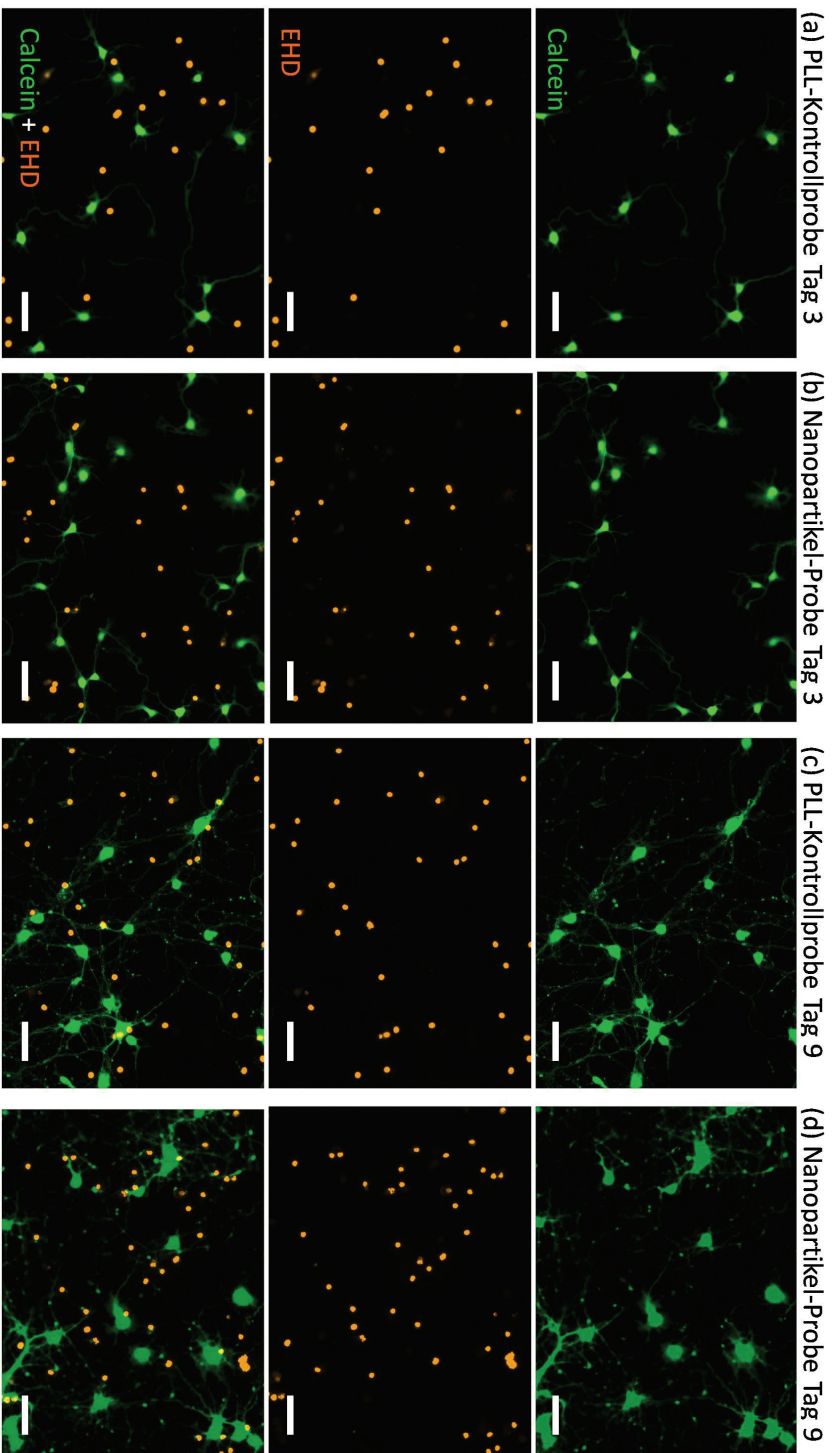


Abbildung D.4: Fluoreszenzmikroskopie-Aufnahmen von Rattenneuronen auf PLL, bzw. aminofunktionalisierten Gold-Nanopartikeln, jeweils an Tag 3 und an Tag 9 nach Färbung mit Calcein (spezifisch für lebende Zellen) und Ethidium Homodimer (EHD, spezifisch für tote Zellen); Maßstabspalten entsprechen jeweils 50 µm

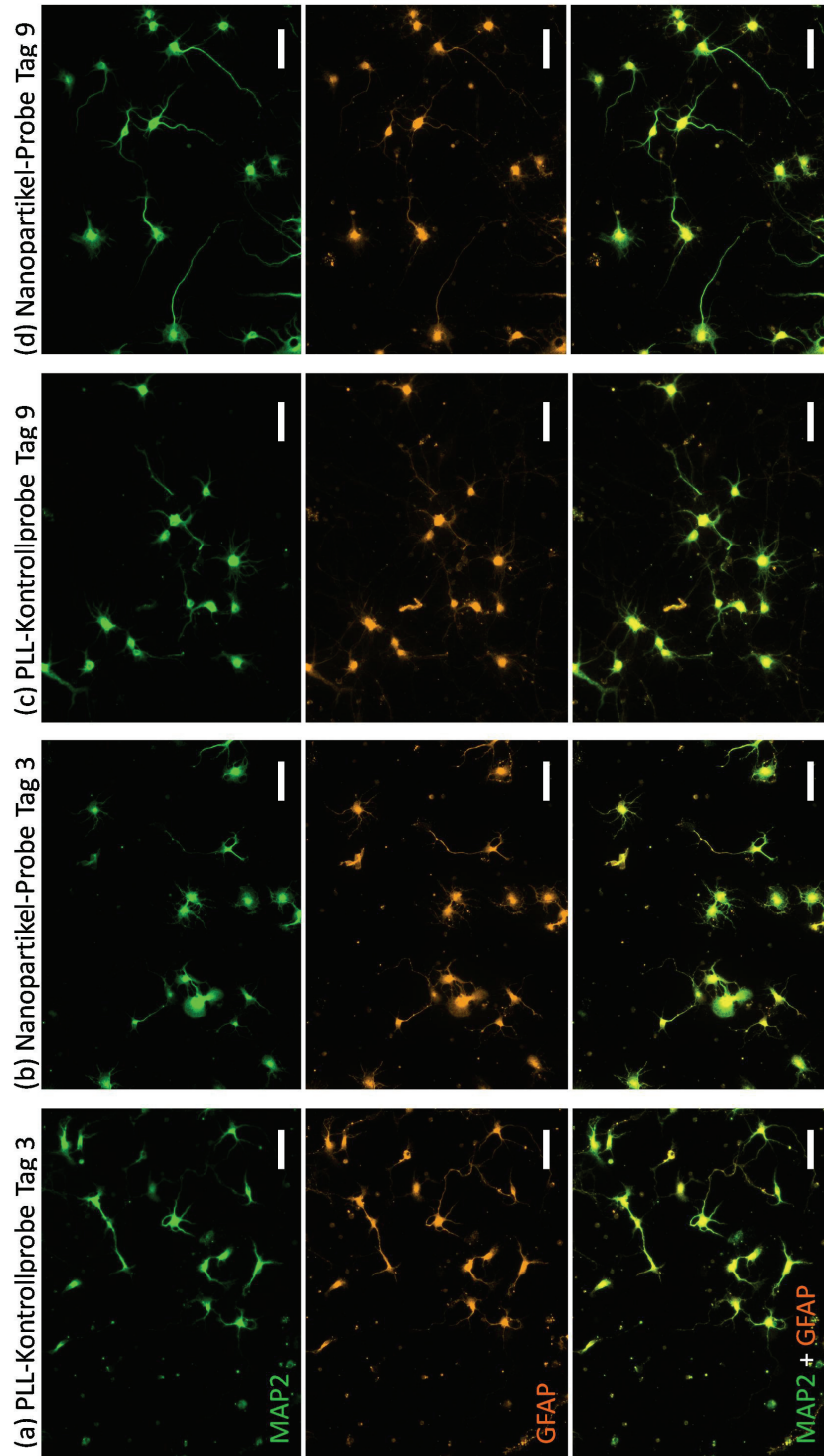


Abbildung D.5: Fluoreszenzmikroskopie-Aufnahmen von Rattenneuronen auf PLL-, bzw. aminofunktionalisierten Gold-Nanopartikeln, jeweils an Tag 3 und an Tag 9 nach Antikörper-Färbung mit MAP2 (spezifisch für Neuronen) und GFAP (spezifisch für Gliazellen); Maßstabsbalken entsprechen jeweils 50 µm

Danksagung

Bedanken möchte ich mich bei allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, insbesondere bei:

- Prof. Dr. Andreas Offenhäusser für die Möglichkeit, meine Doktorarbeit im IBN-2 anfertigen zu können und für die Betreuung dieser Arbeit.
- Prof. Dr. Ulrich Simon für die Begutachtung der Arbeit im Fachbereich Chemie der RWTH Aachen University.
- Dr. Dirk Mayer für die geduldige und exzellente Betreuung dieser Arbeit.
- Prof. Rainer Waser und Dr. Carsten Kügeler für die Zusammenarbeit im Nano-architecture Lab.
- Matthias Meier für die Einführung in die Geheimnisse der Nanoimprint Lithographie und die gute Zusammenarbeit zu diesem Thema.
- Michael Prömpers und Marko Banzet für praktische Hilfe und Unterstützung im Reinraum und im Labor.
- Rita Fricke für die Durchführung der Zellkultur und umfangreiche Hilfe bei den Arbeiten im Biolabor.
- Silke Völker für die Bereitstellung von Stempelformen mit Designs zum kontrollierten Zellwachstum und Hilfe bei der Antikörperfärbung.
- Elke Brauweiler-Reuters und Hans-Peter Bochem für Hilfe und Unterstützung am REM.
- André van der Hart und Stefan Trelenkamp für die Durchführung der Elektronenstrahlolithographie.
- Nils Sanetra für hilfreiche Diskussionen und gute Zusammenarbeit bei verschiedensten Themen.
- Boris Hofmann für die Hilfe bei zahlreichen Last-Minute-Problemen im Biolabor und am Mikroskop.
- Kristin Michael für Diskussion und Interpretationshilfe zum Thema: Neuronen auf geladenen Oberflächen.
- Nabeel Aslam für die Unterstützung bei den abschließenden Versuchen.

- Mar Diez und Marga Lensen (DWI e.V., Aachen) für die produktive Zusammenarbeit und die Bereitstellung der PFPE-Stempel.
- Corinna Kaulen (RWTH Aachen) für die Zusammenarbeit und viele gute Ratschläge zum Thema Nanopartikel.
- Der gesamten Reinraum-Crew, besonders bei Alfred Steffen, Jürgen Müller, Jana Mohr, Stephany Bunte, Hans Wingens, für ihre unermüdliche Hilfe und Unterstützung im Reinraum.
- Familie und Freunden für Verständnis in arbeitsreichen Phasen und für das Aufspüren von Tippfehlern.

1. **Soft Matter**
From Synthetic to Biological Materials
Lecture manuscripts of the 39th IFF Spring School March 3 – 14, 2008
Jülich, Germany
edited by J.K.G. Dhont, G. Gompper, G. Nägele, D. Richter, R.G. Winkler (2008),
c. 1000 pages
ISBN: 978-3-89336-517-3
2. **Structural analysis of diblock copolymer nanotemplates using grazing incidence scattering**
by D. Korolkov (2008), III, 167 pages
ISBN: 978-3-89336-522-7
3. **Thermal Nonequilibrium**
Thermal forces in fluid mixtures
Lecture Notes of the 8th International Meeting on Thermodiffusion,
9 – 13 June 2008, Bonn, Germany
edited by S. Wiegand, W. Köhler (2008), 300 pages
ISBN: 978-3-89336-523-4
4. **Synthesis of CMR manganites and ordering phenomena in complex transition metal oxides**
by H. Li (2008), IV, 176 pages
ISBN: 978-3-89336-527-2
5. **Neutron Scattering**
Lectures of the JCNS Laboratory Course held at the Forschungszentrum Jülich
and the research reactor FRM II of TU Munich
edited by R. Zorn, Th. Brückel, D. Richter (2008), ca. 500 pages
ISBN: 978-3-89336-532-6
6. **Ultrafast Magnetization Dynamics**
by S. Woodford (2008), 130 pages
ISBN: 978-3-89336-536-4
7. **Role of Surface Roughness in Tribology: from Atomic to Macroscopic Scale**
by C. Yang (2008), VII, 166 pages
ISBN: 978-3-89336-537-1
8. **Strahl- und Spindynamik von Hadronenstrahlen in Mittelenergie-Ringbeschleunigern**
von A. Lehrach (2008), II, 171 Seiten
ISBN: 978-3-89336-548-7
9. **Phase Behaviour of Proteins and Colloid-Polymer Mixtures**
by C. Gögelein (2008), II, 147 pages
ISBN: 978-3-89336-555-5

10. **Spintronics – From GMR to Quantum Information**
Lecture Notes of the 40th IFF Spring School March 9 – 20, 2009
Jülich, Germany
edited by St. Blügel, D. Bürgler, M. Morgenstern, C. M. Schneider,
R. Waser (2009), c. 1000 pages
ISBN: 978-3-89336-559-3

11. **ANKE / PAX Workshop on SPIN Physics**
JINR, Dubna, Russia / June 22. – 26, 2009
Org. Committee: A. Kacharava, V. Komarov, A. Kulikov, P. Lenisa, R. Rathmann,
H. Ströher (2009), CD-ROM
ISBN: 978-3-89336-586-9

12. **Entwicklung einer Nanotechnologie-Plattform für die Herstellung
Crossbar-basierter Speicherarchitekturen**
von M. Meier (2009), 135 Seiten
ISBN: 978-3-89336-598-2

13. **Electronic Oxides –
Correlation Phenomena, Exotic Phases and Novel Functionalities**
Lecture Notes of the 41st IFF Spring School March 8 – 19, 2010
Jülich, Germany
edited by St. Blügel, T. Brückel, R. Waser, C.M. Schneider (2010), ca. 1000
pages
ISBN: 978-3-89336-609-5

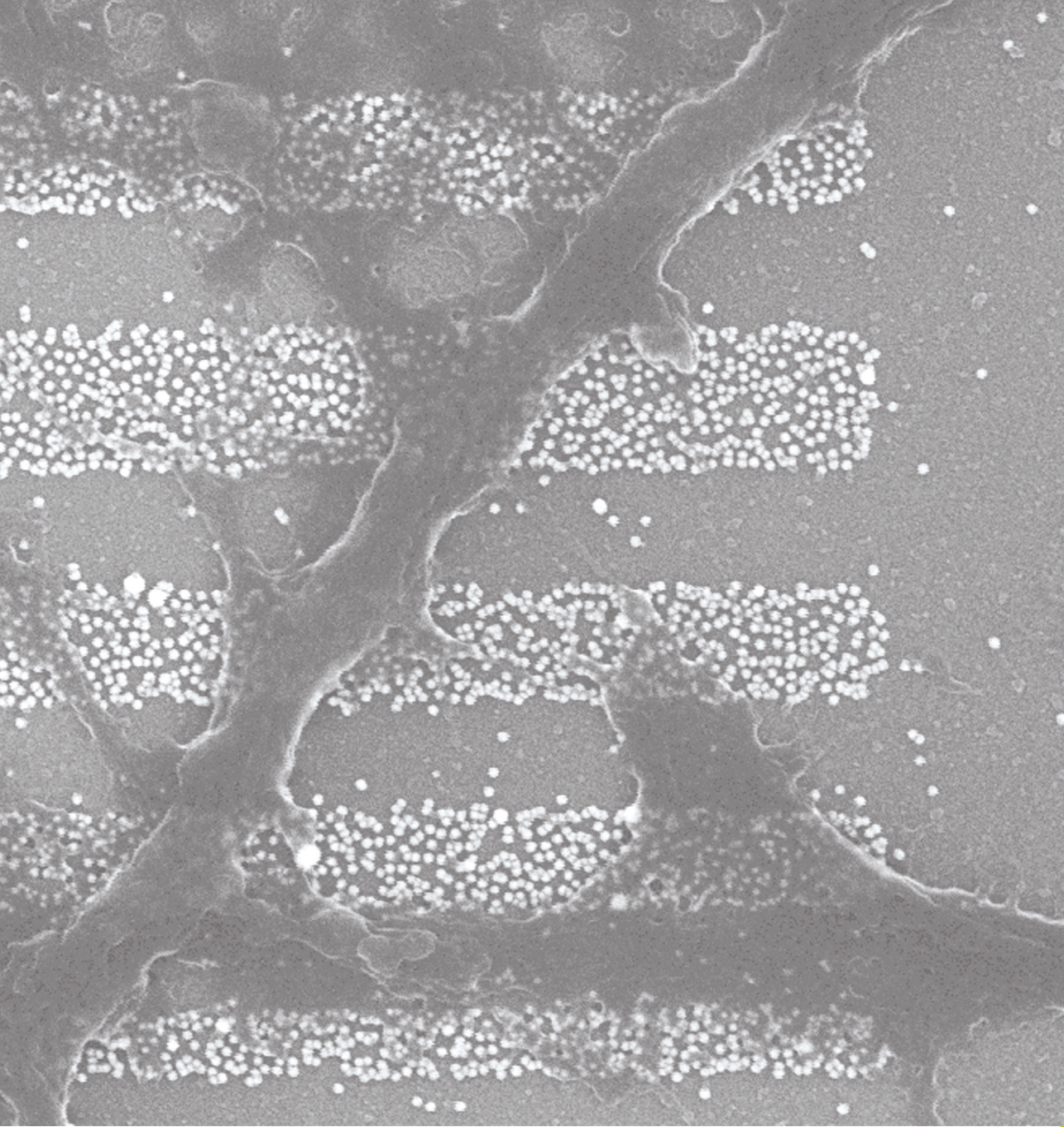
14. **4th Georgian-German School and Workshop in Basic Science**
Tbilisi, Georgia / May 3 – 7, 2010
Org. Committee: E. Abrosimova, R. Botchorishvili, A. Kacharava, M. Nioradze,
A. Prangishvili, H. Ströher (2010); CD-ROM
ISBN: 978-3-89336-629-3

15. **Neutron Scattering**
Lectures of the JCNS Laboratory Course held at Forschungszentrum Jülich and
the research reactor FRM II of TU Munich
edited by Th. Brückel, G. Heger, D. Richter, G. Roth and R. Zorn (2010),
ca 350 pages
ISBN: 978-3-89336-635-4

16. **Ab initio investigations of magnetic properties of ultrathin transition-metal
films on 4d substrates**
by A. Al-Zubi (2010), II, 143 pages
ISBN: 978-3-89336-641-5

17. **Investigation of a metal-organic interface realization and understanding of
a molecular switch**
by O. Neucheva (2010), 134 pages
ISBN: 978-3-89336-650-7

18. **Reine Spinströme in lateralen Spinventilen, *in situ* Erzeugung und Nachweis**
von J. Mennig (2010), V, 95 Seiten
ISBN: 978-3-89336-684-2
19. **Nanoimprint Lithographie als Methode zur chemischen Oberflächenstrukturierung für Anwendungen in der Bioelektronik**
von S. Gilles (2010), II, 169 Seiten
ISBN: 978-3-89336-686-6



Schlüsseltechnologien / Key Technologies
Band / Volume 19
ISBN 978-3-89336-686-6

